

VIVIAN MARIA TUMSON DE CAMPOS CARVALHO

**AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DA TÉCNICA DE CONTROLE GLOBAL
NO PROCESSO INDUSTRIAL DE OBTENÇÃO DE METILAMINAS**

CURITIBA

2007

VIVIAN MARIA TUMSON DE CAMPOS CARVALHO

**AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DA TÉCNICA DE CONTROLE GLOBAL
NO PROCESSO INDUSTRIAL DE OBTENÇÃO DE METILAMINAS**

**Dissertação apresentada como requisito
parcial à obtenção do grau de Mestre em
Processos Químicos, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia, Setor de
Tecnologia, Universidade Federal do
Paraná.**

Orientador:

Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto

CURITIBA

2007

"Pensar é o trabalho mais pesado que há. Talvez seja essa a razão para tão poucos se dedicarem a isso."

Henry Ford

"A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original."

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Professor Doutor Carlos Itsuo Yamamoto.

A coordenação do Programa de Pós Graduação em Engenharia - PIPE,

A todos os professores que se dedicaram a nossa formação técnica e em especial aos
que, mais do que isso, procuraram fazer de nós pessoas melhores.

Aos colegas, pelo convívio amizade e companheirismo.

Aos meus amigos.

À minha família.

Agradeço especialmente a Deus por tudo que me tem concedido.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus irmãos, Maria Cláudia e Francisco José,
meus pais Vivian e Francisco, e ao meu amor André Ricardo.

SUMÁRIO

LISTA DE QUADROS.....	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE SIGLAS.....	XII
LISTA DE SIGLAS.....	XII
LISTA DE SÍMBOLOS	XIII
RESUMO.....	XIX
ABSTRACT	XX
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO	5
1.1.1 Objetivos Específicos.....	5
1.2 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO	5
1.2.1 Incentivos para o controle do processo de produção de metilaminas	6
1.2.2 Organização da dissertação	7
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	8
2.1 O CONTROLE DE PROCESSOS	8
2.1.1 Incentivos para o controle de processos químicos.....	8
2.1.2 Malhas de controle	11
2.1.3 Controladores	12
2.1.4 O método de ajuste de controladores de Ziegler-Nichols	13
2.2 CONTROLE GLOBAL	15
2.3 O MÉTODO DE CONTROLE GLOBAL.....	19
2.3.1 Conceitos básico do Controle Global.....	22
2.3.1.1 Conceito de Buckley.....	22
2.3.1.2 Doutrina de Douglas.....	22
2.3.1.3 Método de Downs.....	23
2.3.1.4 As Leis de Luyben.....	24
2.3.1.5 A Regra de Richardson.....	26
2.3.1.6 O Sistema de Shinskey	26
2.3.1.7 O ajuste de Tyréus	26
2.4 O PROCESSO DE PRODUÇÃO DE METILAMINAS.....	27

2.4.1.1	Principais Aplicações das Metilaminas	29
2.4.1.1.1	Monometilaminas (MMA)	29
2.4.1.1.2	Dimetilaminas (DMA).....	29
2.4.1.1.3	Trimetilaminas (TMA)	29
2.4.2	O equilíbrio termodinâmico	30
2.4.3	Equilíbrio Líquido-Vapor.....	32
2.5	MODELOS TERMODINÂMICOS	33
2.5.1	Equações de estado.....	33
2.5.2	Regras de mistura.....	36
2.5.2.1	Regra de mistura de Huron-Vidal.....	38
2.5.2.2	Regra de mistura de Huron-Vidal modificado	39
2.5.3	O modelo PRMHV2	40
3	METODOLOGIA	41
3.1	O FLUXOGRAMA DO PROCESSO	41
3.1.1	Descrição do processo.....	43
3.1.2	Descrição do sistema de controle	44
4	DESENVOLVIMENTO	48
4.1	DIMENSIONAMENTO DO PROCESSO EM SIMULADOR	48
4.1.1	Modelos utilizados no simulador <i>Aspen Plus</i>	49
4.1.1.1	Cálculo de propriedades	49
4.1.1.2	Tanque e Vaporizador	49
4.1.1.3	Trocador de calor - FEHE	50
4.1.1.4	Reator.....	50
4.1.1.5	Colunas de Destilação	51
4.1.2	Reconstrução do fluxograma.....	51
4.1.2.1	Configuração das Válvulas	55
4.2	AVALIAÇÃO DE CONVERGÊNCIA	56
4.3	MODELO DINÂMICO	60
4.3.1	Ajuste dos Controladores	63
4.3.1.1	Ajuste Inicial.....	64
4.3.1.2	Ajuste de Ziegler-Nichols.....	65
4.3.1.3	Métodos Numéricos.....	66

5	RESULTADOS.....	67
5.1	VALIDAÇÃO DO FLUXOGRAMA DE PROCESSO	67
5.2	MODIFICAÇÕES NO PROCESSO.....	70
5.2.1	Modelo termodinâmico	70
5.2.2	Análise de sensibilidade paramétrica	78
5.2.3	Análise do perfil hidráulico das colunas de destilação.....	79
5.3	SIMULAÇÃO DINÂMICA	84
5.3.1	Avaliação de estabilidade numérica	84
5.4	ANÁLISE DE DESEMPENHO	87
5.4.1	Controladores <i>FCMMA</i> e <i>FCTMA</i>	88
5.4.1.1	<i>FCMMA</i>	89
5.4.1.2	<i>FCTMA</i>	91
5.4.2	Controlador <i>FCA</i>.....	94
5.4.2.1	Determinação dos limites de operação da coluna <i>CI</i>	94
5.4.2.2	Avaliação de desempenho	96
5.4.2.3	Modificação do sistema de controle de amônia.....	102
5.5	AJUSTE DAS MALHAS POR ZIEGLER-NICHOLS	107
5.6	AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DO PROCESSO COM SISTEMA DE CONTROLE AJUSTADO POR ZIEGLER-NICHOLS	110
6	CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES	112
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
	ANEXO – PRINCIPAIS INFORMAÇÕES SOBRE METILAMINAS	

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - CAPACIDADE DE PRODUÇÃO DE METILAMINAS	6
QUADRO 2 – PASSOS DO CONTROLE GLOBAL	21

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - RESPOSTA DE UM SISTEMA ESTÁVEL	10
FIGURA 2 - RESPOSTAS DE UM SISTEMA INSTÁVEL	10
FIGURA 3 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO INDUSTRIAL <i>TENNESSEE EASTMAN</i>	17
FIGURA 4 - COMPOSIÇÃO DE EQUILÍBRIO DA MISTURA DE METILAMINAS EM FUNÇÃO DA RAZÃO NITROGÊNIO/CARBONO EM 350, 400 E 450 °C	30
FIGURA 5 – FLUXOGRAMA DE PROCESSO.....	42
FIGURA 6 – FLUXOGRAMA COMPLETA COM AS MALHAS DE CONTROLE.....	45
FIGURA 7 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE METILAMINA DESENVOLVIDO NO	48
FIGURA 8 – FLUXOGRAMA COM AS CORRENTES <i>MMARECI</i> , <i>TMARECI</i> E <i>ARECI</i>	52
FIGURA 9 - FLUXOGRAMA APÓS PROCESSO DE RECONSTRUÇÃO	55
FIGURA 10 – DESATIVAÇÃO DE BLOCOS.....	58
FIGURA 11 - INDICAÇÃO DOS BLOCOS DESATIVADOS.....	58
FIGURA 12 – ÍCONE <i>PRESSURE CHECK</i> , E MENSAGEM	60
FIGURA 13 – CONTROLES AUTOMATICAMENTE INSTALADOS.....	61
FIGURA 14 – MALHAS DO SISTEMA DE CONTROLE GLOBAL	62
FIGURA 15 – TELA COM CONTROLADORES	62
FIGURA 16 – MODOS DE SIMULAÇÃO.....	63
FIGURA 17 – CONFIGURAÇÃO DOS CONTROLADORES	64
FIGURA 18 - ROTA PARA DETERMINAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO	71
FIGURA 19 - ROTA PARA DETERMINAÇÃO DO MODELO	72
FIGURA 20 - COMPORTAMENTO CONTROLE DE NÍVEL TAMBOR DE REFLUXO.....	85
FIGURA 21 - COMPORTAMENTO DO CONTROLADOR DA TEMPERATURA NO REATOR.....	86
FIGURA 22 - NÍVEL DO TAMBOR DE REFLUXO DA COLUNA C2	87
FIGURA 23 - TELA FINAL DA SIMULAÇÃO DE DEGRAU DE 25% EM <i>FCMMA</i>	89
FIGURA 24 - COMPORTAMENTO DA MALHA DE CONTROLE DA TEMPERATURA DO REATOR APÓS DEGRAU DE 25% EM <i>FCMMA</i>	90

FIGURA 25 - COMPORTAMENTO DA MALHA DE CONTROLE DE NÍVEL DO TAMBOR DE REFLUXO DE <i>C4</i> APÓS DEGRAU DE 25% EM FCMMA.....	91
FIGURA 26 – TELA FINAL DA SIMULAÇÃO DE DEGRAU DE 25% EM <i>FCTMA</i>	92
FIGURA 27 – COMPORTAMENTO DA MALHA DE CONTROLE DA TEMPERATURA DO REATOR APÓS DEGRAU DE 25% EM <i>FCTMA</i>	93
FIGURA 28 – COMPORTAMENTO DA MALHA DE CONTROLE DE NÍVEL DO TAMBOR DE REFLUXO DE <i>C4</i> APÓS DEGRAU DE 25% EM <i>FCTMA</i>	93
FIGURA 29 – TELA FINAL APÓS DEGRAU +5% EM <i>FCA</i>	97
FIGURA 30 - COMPORTAMENTO DO CONTROLADOR DE FLUXO DE AMÔNIA TOTAL APÓS DEGRAU + 5% EM <i>FCA</i>	97
FIGURA 31 – COMPORTAMENTO DO CONTROLE DE NÍVEL DO TAMBOR DE REFLUXO DE <i>C1</i> APÓS DEGRAU DE + 5% EM <i>FCA</i>	98
FIGURA 32 – COMPORTAMENTO DO CONTROLE DE CONCENTRAÇÃO EM <i>C1</i> APÓS DEGRAU DE + 5% EM <i>FCA</i>	99
FIGURA 33 – TELA FINAL DE SIMULAÇÃO DEGRAU -2% EM <i>FCA</i>	99
FIGURA 34 - COMPORTAMENTO DO CONTROLADOR DE FLUXO DE AMÔNIA TOTAL APÓS DEGRAU DE – 2% EM <i>FCA</i>	100
FIGURA 35 - COMPORTAMENTO DO CONTROLE DE NÍVEL DO TAMBOR DE REFLUXO DE <i>C1</i> APOS DEGRAU DE – 2% EM <i>FCA</i>	101
FIGURA 36 - COMPORTAMENTO DO CONTROLE DE CONCENTRAÇÃO EM <i>C1</i> APÓS DEGRAU DE – 2% EM <i>FCA</i>	101
FIGURA 37 – TELA FINAL SIMULAÇÃO DEGRAU APÓS +5% EM <i>FCA</i>	103
FIGURA 38 – COMPORTAMENTO DA MALHA DE CONTROLE <i>FCA</i> APÓS DEGRAU DE + 5% EM <i>FCA</i>	104
FIGURA 39 - COMPORTAMENTO DA MALHA <i>LC12</i> APÓS DEGRAU DE + 5% EM <i>FCA</i>	105
FIGURA 40 - COMPORTAMENTO DA MALHA DE CONTROLE <i>CC1</i> APOS DEGRAU DE + 5% EM <i>FCA</i>	106
FIGURA 41 – TELA FINAL SIMULAÇÃO DEGRAU -2% EM <i>FCA</i>	107
FIGURA 42 – COMPORTAMENTO DO CONTROLE DE NIVEL LCT AJUSTADO POR ZIEGLER-NICHOLS APÓS DEGRAU DE + 10%	108
FIGURA 43 – TELA FINAL DA SIMULAÇÃO COM AJUSTE DE ZIEGLER-NICHOLS.....	110

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – VALORES DE AJUSTES DE ZIEGLER-NICHOLS	14
TABELA 2 – AJUSTE DE TYRÉUS-LUYBEN.....	27
TABELA 3 - COMPOSIÇÕES DE EQUILÍBRIO PARA VALORES DE N/C.....	31
TABELA 4 - FORMAÇÃO DE AZEÓTROPOS ENTRE METILAMINAS	32
TABELA 5 – DIMENSIONAMENTO DAS COLUNAS DE DESTILAÇÃO	53
TABELA 6 – CORRENTES DO REATOR	67
TABELA 7 – CORRENTES DE RECICLO.....	68
TABELA 8 – CORRENTES DE PRODUTO FINAL	69
TABELA 9 – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DAS CORRENTES DO REATOR ..	73
TABELA 10 – COMPARAÇÃO DAS FRAÇÕES MOLARES SAÍDA DO REATOR.....	74
TABELA 11 - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DAS CORRENTES DE RECICLO	75
TABELA 12 - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DAS CORRENTES DE PRODUTOS FINAIS	76
TABELA 13 – REPRESENTAÇÃO DE AZEÓTROPO ENTRE MMA/TMA.....	78
TABELA 14 - REPRESENTAÇÃO DE AZEÓTROPO ENTRE DMA/TMA	78
TABELA 15 – FATOR DE INUNDAÇÃO DAS COLUNAS DESTILADORAS.....	80
TABELA 16 - DIMENSIONAMENTO DOS DIÂMETROS DE CADA ESTÁGIO.....	82
TABELA 17 – COMPARAÇÃO DOS DIÂMETROS DAS COLUNAS	84
TABELA 18 – LIMITE INFERIOR DE OPERAÇÃO DA COLUNA <i>C1</i>	95
TABELA 19 – LIMITE SUPERIOR DE OPERAÇÃO DA COLUNA <i>C1</i>	96
TABELA 20 – AJUSTES ZIEGLER-NICHOLS	109

LISTA DE SIGLAS

DMA	- Dimetilamina
Flash2	- Modelo do <i>Aspen Plus</i> para cálculo de tanques flash
HDA	- Dehidroalquilação de tolueno
HeatX	- Modelo do <i>Aspen Plus</i> para cálculo de trocadores de calor
MHV1	- Regra de mistura de Huron-Vidal modificado de primeira ordem
MHV2	- Regra de mistura de Huron-Vidal modificado de segunda ordem
MMA	- Monometilamina
P	- Controlador proporcional
PI	- Controlador proporcional integral
PID	- Controlador proporcional integral derivativo
PRMHV2	- Peng-Robinson com regra de mistura de Huron-Vidal modificado de segunda ordem
RadFrac	- Modelo do <i>Aspen Plus</i> para cálculo rigoroso de colunas de destilação
RGibbs	- Modelo do <i>Aspen Plus</i> para cálculo de reatores de equilíbrio de Gibbs
TE	- Tennessee Eastman
TMA	- Trimetilamina
UNIFAC	- Modelo termodinâmico de contribuição de grupos

LISTA DE SÍMBOLOS

- | | | |
|------|---|---|
| 1 | - | Corrente de material do topo no tanque de mistura para a válvula V7 |
| 2 | - | Corrente de material do divisor de corrente T3 para a válvula V31 |
| 3 | - | Corrente de material da válvula V2 para o tanque de mistura |
| 4 | - | Corrente de material da válvula V1 para o misturador T1 |
| 5 | - | Corrente de material da válvula V12 para o vaporizador |
| 6 | - | Corrente de material da válvula V4 para o trocador de calor FEHE |
| 7 | - | Corrente de material da bomba P2 para a válvula V3 |
| 8 | - | Corrente de material da válvula V3 para o vaporizador |
| 9 | - | Corrente de material da bomba P42 para o divisor de corrente T4 |
| 10 | - | Corrente de material da bomba P22 para o divisor de corrente T2 |
| 11 | - | Corrente de material da válvula V7 para o ambiente externo |
| 12 | - | Corrente de material do divisor de corrente T3 para a válvula V33 |
| 13 | - | Corrente de material da bomba P21 para a válvula V21 |
| 14 | - | Corrente de material da bomba P31 para o divisor de corrente T3 |
| 17 | - | Corrente de material do divisor de corrente T2 para a válvula V22 |
| 18 | - | Corrente de material do fundo do vaporizador para a válvula V6 |
| 19 | - | Corrente de material da válvula V6 para o ambiente externo |
| 20 | - | Corrente de material do divisor de corrente T2 para a válvula V23 |
| 21 | - | Corrente de material da bomba P41 para a válvula V41 |
| 22 | - | Corrente de material do divisor de corrente T4 para a válvula V42 |
| 23 | - | Corrente de material do divisor de corrente T4 para a válvula V43 |
| 24 | - | Corrente de material da bomba P32 para a válvula V32 |
| AREC | - | Corrente de material da bomba P1 para o misturador T1 |

ATOT	- Corrente de material do misturador T1 para a válvula V12
B(t)	- Valor da variável controlada
B1	- Corrente de material do fundo da coluna C1 para a válvula V11
B2	- Corrente de material do fundo da coluna C2 para a bomba P21
B3	- Corrente de material do fundo da coluna C3 para a bomba P31
B4	- Corrente de material do fundo da coluna C4 para a bomba P41
C1	- Coluna de destilação para recuperação de amônia em excesso
C2	- Coluna de destilação para separação de TMA
C3	- Coluna de destilação para retirada de água do processo
C4	- Coluna de destilação para separação de MMA e DMA
CC1	- Controlador de composição de amônia no 15o. Estágio da coluna C1
CC2	- Controlador de composição de TMA na corrente 10
D1	- Corrente de material do topo da coluna C1 para a bomba P1
D2	- Corrente de material do topo da coluna C2 para a bomba P22
D3	- Corrente de material do topo da coluna C3 para a bomba P32
D4	- Corrente de material do topo da coluna C4 para a bomba P42
DMA	- Corrente de material da válvula V41 para o ambiente externo - produto final
e(t)	- Função erro
F1	- Corrente de material da válvula V5 para alimentação da coluna C1
F2	- Corrente de material da válvula V11 para alimentação da coluna C2
F3	- Corrente de material da válvula V21 para alimentação da coluna C3
F4	- Corrente de material da válvula V32 para alimentação da coluna C4
FCA	- Controlador de fluxo da corrente ATOT
FCMMA	- Controlador de fluxo da corrente 22

FCR	-	Controlador de fluxo da corrente RTOT
FCS	-	Controlador de fluxo da corrente 12
FCTMA	-	Controlador de fluxo da corrente 17
FEHE	-	Trocador de calor para aquecimento e resfriamento das correntes do reator
FFA	-	Corrente de material de alimentação de amônia
FFM	-	Corrente de material de alimentação de metanol
HXHOUT	-	Corrente de material do FEHE para a válvula V5
K_c	-	Ganho proporcional
K_{cu}	-	Ganho proporcional crítico
LC11	-	Controlador de nível do refeedor da coluna C1
LC12	-	Controlador de nível do condensador da coluna C1
LC21	-	Controlador de nível do refeedor da coluna C2
LC22	-	Controlador de nível do condensador da coluna C2
LC31	-	Controlador de nível do refeedor da coluna C3
LC32	-	Controlador de nível do condensador da coluna C3
LC41	-	Controlador de nível do refeedor da coluna C4
LC42	-	Controlador de nível do condensador da coluna C4
LCT	-	Controlador de nível do tanque de mistura
LCV	-	Controlador de nível do vaporizador
MMA	-	Corrente de material da válvula V42 para o ambiente externo - produto final
MMAREC	-	Corrente de material da válvula V43 para o tanque de mistura
N/C	-	Razão nitrogênio/ carbono
OP	-	Sinal de saída do controlador
$p(t)$	-	Sinal de saída do controlador

P1	- Bomba do reciclo de amônia
P2	- Bomba da saída do tanque de mistura
P21	- Bomba da corrente de fundo da coluna C2
P22	- Bomba da corrente de topo da coluna C2
P31	- Bomba da corrente de fundo da coluna C3
P32	- Bomba da corrente de topo da coluna C3
P41	- Bomba da corrente de fundo da coluna C4
P42	- Bomba da corrente de topo da coluna C4
PC1	- Controlador de pressão da coluna C1
PC2	- Controlador de pressão da coluna C2
PC3	- Controlador de pressão da coluna C3
PC4	- Controlador de pressão da coluna C4
PCR	- Controlador de pressão do reator
PCT	- Controlador de pressão do tanque de mistura
PCV	- Controlador de pressão do vaporizador
P_u	- Período crítico
PV	- Valor da variável controlada
R(t)	- Valor de referência
REACTOR	- Reator de equilíbrio para a produção de metilaminas
RIN	- Corrente de material da saída do FEHE para o reator
ROUT	- Corrente de material de saída do reator para o FEHE
RTOT	- Corrente de material de fundo do tanque de mistura para a bomba P2
S	- Corrente de material da válvula V33 para a alimentação da coluna C2
SP	- Valor de referência da variável controlada

T	-	Temperatura
t_0	-	Tempo inicial
T1	-	Misturador das correntes de amônia
T2	-	Divisor da corrente de produto de topo de C2
T3	-	Divisor da corrente de produto de fundo de C3
T4	-	Divisor da corrente de produto de topo de C4
TANK	-	Tanque de mistura de metanol e reciclos de MMA e TMA
τ_d	-	Tempo derivativo
τ_i	-	Tempo integral
TC3	-	Controlador de temperatura do 19o estágio da coluna C3
TC4	-	Controlador de temperatura do 35o estágio da coluna C4
TCR	-	Controlador de temperatura do reator
TMAPROD	-	Corrente de material da válvula V22 para o ambiente externo - produto final
TMAREC	-	Corrente de material da válvula V23 para o tanque de mistura
V1	-	Válvula da linha de alimentação de amônia
V11	-	Válvula da linha de fundo de C1 e alimentação de C2
V12	-	Válvula da linha de alimentação de amônia ao vaporizador
V2	-	Válvula da linha de alimentação de metanol
V21	-	Válvula da linha de fundo de C2 e alimentação de C3
V22	-	Válvula da linha de retirada de produto final TMA
V23	-	Válvula da linha de reciclo de TMA
V3	-	Válvula da linha de alimentação do vaporizador
V31	-	Válvula da linha de retirada de subproduto do processo - água
V32	-	Válvula da linha do produto de topo de C3 e alimentação de C4

V33	-	Válvula da linha de água para alimentação de C2
V4	-	Válvula da linha de saída do topo do vaporizador
V41	-	Válvula da linha de retirada de produto final DMA
V42	-	Válvula da linha de retirada de produto final MMA
V43	-	Válvula da linha de reciclo de MMA
V5	-	Válvula da linha de alimentação da coluna C1
V6	-	Válvula da linha de fundo do vaporizador
V7	-	Válvula da linha de topo do tanque de mistura
VAPORIZE	-	Vaporizador da mistura de reagentes e produtos de reciclo
VOUT	-	Corrente de material do topo do vaporizador para a válvula V4
VP1	-	Válvula da linha de reciclo de amônia
WATER	-	Corrente de material da válvula V31 para o ambiente externo - subproduto

RESUMO

Carvalho V.M.T.C. Avaliação de desempenho da técnica de controle global no Processo Industrial de Obtenção de Metilaminas. Em um mundo globalizado com avanços tecnológicos diários e preocupações sociais e ambientais, a necessidade de redução de custos e aumento de produtividade são objetivos primordiais para o setor industrial. Com o desenvolvimento da tecnologia digital e da informática, técnicas de controle extremamente custosas tornaram-se acessíveis às unidades industriais. Dentro deste panorama, as teorias de controle para processos complexos como *Plantwide Control* ou Controle Global passaram a ser aplicadas a estudos de caso reais, pois o controle tradicional não era suficiente para garantir todos os requisitos necessários. O desenvolvimento de programas e aplicativos para modelagem e simulação de processos industriais, como o *Aspen Plus* da *Aspen Tech*, que permitem a simulação em modo estacionário ou dinâmico, podendo ainda estar conectado diretamente à unidade industrial. Este trabalho aborda a avaliação de desempenho da técnica de Controle Global de um processo industrial químico, pela simulação dinâmica do processo de produção de metilaminas no aplicativo *Aspen Dynamics*. A importância desse intermediário químico e alto valor de mercado são resultados de sua utilização na produção de fármacos, pesticidas, produtos para tratamento de água, explosivos, polímeros entre outros. O processo escolhido foi modelado no *Aspen Plus* com informações encontradas na literatura, e simulado no *Aspen Dynamics* para avaliação do sistema de Controle Global a ele aplicado. Uma comparação com a metodologia clássica de controle de processos mostrou que o Controle Global apresentou melhora no comportamento dinâmico do processo.

Palavras chave: controle global, metilaminas, simulação, controle de processos, *plantwide*, *Aspen*.

ABSTRACT

Carvalho V.M.T.C. Performance evaluation of plantwide control technique on methylamines industrial process. In a globalized world with daily technological advances, and environmental and social issues, the need for cost reduction and increase productivity are the most important goals of the industrial sector. Digital technology developments provide the application of control techniques that were extremely expensive for industrial application. On this context, control theories for complex processes such as *Plantwide Control* could be applied successfully to real processes, though traditional control was not enough to ensure all industrial process needing. Software like *Aspen Plus* from *Aspen Tech*, were created to model and simulate industrial processes and are able to work on steady state or dynamics simulation and even connected to real process. This work describes the performance evaluation of Plantwide Control technique on methylamines industrial process by dynamic simulation using the software *Aspen Dynamics*. The methylamines are one of the most important chemical intermediate on world's market due its wide application on the production of medicines, herbicides, water treatment products, explosives, polymeric materials and many others. The chosen process and its referenced information were modeled at *Aspen Plus* and afterwards simulated at *Aspen Dynamics* to perform the evaluation of the *Plantwide Control* technique applied. In comparison to classical control methodology, results showed that Plantwide Control improves process dynamic behavior.

Keywords: plantwide control, methylamines, simulation, process control, *Aspen*.

1 INTRODUÇÃO

Em um mundo globalizado com avanços tecnológicos diários e preocupações sociais e ambientais, a necessidade de redução de custos e aumento de produtividade são objetivos primordiais para o setor industrial. As unidades químicas industriais se apresentam como precursoras no desenvolvimento do controle de processos, pois ao longo do tempo, novas condições econômicas e sociais geraram uma grande necessidade por processos mais econômicos e produtos de qualidade certificada.

A área do conhecimento de Controle de Processos Industriais vem se desenvolvendo e aprimorando métodos e equipamentos para atender as necessidades e restrições do mercado, sejam por custos de mão-de-obra, matérias-primas, energia, e insumos em geral, ou por restrições de qualidade de produto, segurança, meio ambiente e outros.

Na década de 1940, os processos químicos industriais eram caracterizados pela grande utilização de mão-de-obra em praticamente todas as operações do processo. Diversos operadores eram responsáveis pelo monitoramento de variáveis, e muitos tanques eram instalados ou super-dimensionados para amortecer perturbações dinâmicas do processo.

Com o aumento dos custos da mão-de-obra e dos equipamentos, no final da década de 1940 e início da de 1950, além do desenvolvimento de novos equipamentos de processo com maior desempenho, tornou-se economicamente inviável a operação de processos sem a utilização de dispositivos automáticos de controle. Nesta época, pouco conhecimento e experiência prática eram as únicas técnicas disponíveis para o projeto de sistemas de controles.

Nos anos 1960, engenheiros químicos começaram a aplicar conceitos de análise dinâmica e teoria de controle aos processos químicos. A maioria das técnicas foi adaptada dos trabalhos desenvolvidos no campo da engenharia elétrica e aeroespacial. Unidades industriais e processos foram desenvolvidos ou modificados para serem controlados mais facilmente. Surgiu o conceito de abordagem conjunta de várias partes de um sistema complexo como uma unidade e todas as suas interações e

diretrizes para o controle de todo processo. Este conceito foi então chamado de “engenharia de sistemas”.

O rápido aumento nos preços da energia durante a década de 1970, gerou grande crescimento na necessidade de sistemas de controle mais efetivos. Foram realizados projetos e atualizações de muitas unidades industriais para a redução do consumo de energia, resultando em processos mais complexos e integrados.

Até a década de 1980, os custos para implementação de sistemas de controle de processos eficientes eram extremamente elevados, sendo economicamente mais viável manter alguma perda de produção do que investir em um sistema de controle mais confiável. Métodos e teorias de controle foram desenvolvidos nesta época, mas não encontraram aplicabilidade imediata na indústria química.

A partir da década de 1990, com o crescimento da competitividade, pressões associadas a rápidas mudanças nas condições econômicas, aumento de regulamentações, restrições ambientais e de segurança, entre outros fatores, gerou-se a necessidade por processos ainda mais complexos e flexíveis. Com o desenvolvimento da tecnologia digital e da informática, técnicas de controle até então extremamente custosas tornaram-se acessíveis às unidades industriais. O conjunto desses fatores proporcionou uma expansão na engenharia de controle, desenvolvimento e aplicação industrial de sistemas de controle até então desenvolvidos no campo teórico.

Dentro deste novo panorama, as teorias de controle para processos complexos passaram a ser aplicadas a estudos de caso reais, pois o controle tradicional de unidades individuais não era suficiente para garantir todos os requisitos necessários.

Um processo químico industrial pode apresentar milhares de medidas e malhas de controle. O *Plantwide Control*, ou Controle Global, não é uma técnica de ajuste de malhas, mas uma filosofia de controle de processos industriais complexos inteiros com ênfase em suas decisões estruturais. Essas decisões incluem a escolha e localização de medidores e manipuladores, bem como a decomposição ou partição do problema completo em subproblemas menores. Também não é uma técnica recente mas sua aplicação tem se tornado cada vez mais freqüente devido ao alto grau de integração dos processos químicos industriais.

Dentro da lógica do Controle Global, um problema de grande importância é a determinação da estrutura de controle, ou seja, as definições de quais blocos, ou conjunto de operações, devem existir no processo, e quais informações devem ser trocadas entre eles.

Com o Controle Global, a maioria das estruturas de controle passa a ser solucionada pela combinação das considerações de processo e objetivos de controle de “cima para baixo”. São abordadas as considerações de ordem macroscópicas, e em seguida as de ordem inferior, de acordo com os graus de liberdade disponibilizados para as mesmas.

Para o Controle Global não há interesse direto no conteúdo dos blocos, pois isto faria com que o controle do processo recaísse em um problema de projeto e ajuste de controladores individuais. Mais precisamente, o projeto da estrutura de controle é definido a partir das chamadas decisões estruturais envolvidas no dimensionamento de um sistema de controle, e não das especificações contidas no interior dos blocos.

Além da utilização da informática no controle de processos, algumas empresas desenvolveram programas e aplicativos para modelagem e simulação de processos industriais. Foram desenvolvidos aplicativos e ferramentas para modelagem de equipamentos, linhas de produção, avaliação de propriedades de materiais, e muitos outros. Dentre os diversos simuladores comerciais podem ser citados o *ChemCAD* da *Chemstations*, o *Simulink®* da *MathWorks*, o *Aspen Hysys* e o *AspenPlus* da *AspenTech*, o *Pro/II* e o *ROMeo* da *SimSci-Esscor™*, o *MiMiC* da *Mynah*, e muitos outros.

O simulador *Aspen Plus* da *AspenTech*, por exemplo, permite a simulação de processos completos em modo estacionário e o *Aspen Dynamics* em dinâmico, podendo ainda estar conectado diretamente à unidade industrial recebendo as informações de processo em tempo real. Diferentes níveis de detalhamento podem ser utilizados, desde dimensionamento inicial de operações unitárias, até a inclusão de detalhes de configuração interna de equipamentos, modificações de parâmetros de interações, efeitos de eficiência, perfis térmicos e mássicos, dentre muitos outros. No aplicativo *Aspen Plus* é realizada a modelagem e simulação do processo em modo

estacionário. Já o *Aspen Dynamics* utiliza a plataforma desenvolvida no *Aspen Plus* para a inclusão de malhas de controle e avaliações dinâmicas. Diversos módulos de controle são encontrados possibilitando a construção de todo o sistema de controle e a avaliação de desempenho no tempo.

Hoje em dia os simuladores comerciais se apresentam como valiosas ferramentas no acompanhamento e desenvolvimento de processos industriais, pois permitem avaliar resultados de processo sem intervenção na operação propriamente dita. Com isso é possível modificar e otimizar uma unidade industrial produtiva primeiramente no simulador, para só então implementar no processo real. O uso do simulador reduz perdas de material e principalmente, diminui o tempo de determinação e aplicação de novas condições operacionais.

Unindo a simulação ao Controle Global, pode-se modelar um processo no simulador e a partir deste desenvolver ou modificar sua estrutura de controle, avaliando respostas dinâmicas e desempenho de malhas de controle. Dessa forma o sistema de controle global pode ser aplicado a um processo, modelado no aplicativo *Aspen Plus*, e então simulado no *Aspen Dynamics* para avaliação de desempenho.

Este trabalho aborda a avaliação de desempenho da técnica de Controle Global de um processo industrial químico e, para tal, foi escolhido o processo de produção de metilaminas devido ao alto valor de mercado de seus produtos e pouca literatura disponibilizada. A importância desse intermediário químico pode ser facilmente compreendida em função das diversas áreas de aplicação como fármacos, pesticidas, produtos para tratamento de água, explosivos, produção de polímeros e muitos outros. Informações mais recentes quanto a produção de metilaminas estão contidas em patentes industriais, por seu grande valor estratégico.

O processo escolhido foi modelado no *Aspen Plus* com informações encontradas na literatura, e simulado no *Aspen Dynamics* para avaliação do sistema de Controle Global a ele aplicado.

O simulador *Aspen Plus* foi utilizado no ambiente operacional *Microsoft Windows XP Professional versão 2002 Service Pack 2*. O computador utilizado conta com processador *AMD Athlon™ 64 Processor 3000+* com 1,80 GHz e 1 GB de RAM.

1.1 OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo principal a avaliação do desempenho da técnica de Controle Global no processo industrial de obtenção de metilaminas, através de testes de estabilidade de estruturas de controle no simulador *Aspen Plus*.

1.1.1 Objetivos Específicos

Como não se dispõe de dados industriais reais, a primeira atividade do trabalho é construir um fluxograma de processo de produção de metilaminas a partir de dados de literatura e reproduzir o comportamento industrial reportado.

Com a estrutura montada em estado estacionário no *Aspen Plus*, iniciam-se os estudos de sua dinâmica pela análise de perfis hidráulicos e rendimentos de destiladoras. A análise de ajustes de controle e estabilidade do sistema de controle para simulação dinâmica é realizada no simulador comercial *Aspen Dynamics*.

Uma vez que o modelo dinâmico do processo esteja funcional, inicia-se a implantação de uma estratégia de Controle Global, de acordo com parâmetros e técnicas apresentadas na literatura.

Essa metodologia é comparada à forma clássica de controle de processo, que é controlar cada estrutura do processo individualmente, a fim de poder perceber melhorias estruturais de desempenho.

1.2 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

Considerado todas as necessidades de uma unidade industrial, sejam de cunho comercial, legal ou operacional, a filosofia do Controle Global apresenta-se promissora por tratar de forma simples e eficiente os processos grandes e complexos. Essa característica do Controle Global é resultante do tipo de abordagem do processo

industrial, pois considera a unidade com um todo, mantendo o foco na produção e especificação dos produtos. O sistema de controle obtido a partir da aplicação dessa filosofia geralmente apresenta-se mais simples e robusto, controlando globalmente apenas variáveis fundamentais para transformar matérias-primas em produtos com quantidade e qualidade especificadas.

1.2.1 Incentivos para o controle do processo de produção de metilaminas

As metilaminas são os membros mais simples da família amina e constituem uma fonte econômica de nitrogênio amino reativo. São compostos estratégicos de grande valor agregado, pois participam da síntese de uma gama variada de produtos como fármacos, defensivos agrícolas, polímeros, explosivos, corantes, fibras sintéticas, dentre outros (ULLMANN, 2002).

A capacidade de produção mundial de metilaminas (ULLMANN, 2002) pode ser dividida de acordo com o continente de origem e está organizada no Quadro 1. A análise global do mercado para a proporção entre os três produtos é estimada em 24% de monometilamina (MMA), 57% de dimetilamina (DMA) e 19% de trimetilamina (TMA).

QUADRO 1 - CAPACIDADE DE PRODUÇÃO DE METILAMINAS

CAPACIDADE DE PRODUÇÃO DE METILAMINAS	
Continente	Capacidade (1000 t/ano)
América do Norte	170
América do Sul	10
Ásia	60
Europa	240

FONTE: ULLMANN, 2002

1.2.2 Organização da dissertação

Para melhor compreensão a presente dissertação está organizada em seis capítulos. No capítulo 2 são revisados os conceitos básicos de controle de processos, modelos termodinâmicos e são também apresentados os temas principais: o Controle Global e o Processo de Produção de Metilaminas.

No capítulo 3 é apresentada a metodologia utilizada. São descritos os processos de construção e configuração do fluxograma no simulador, e apresentados todos os dados e informações utilizados para as simulações nos aplicativos *Aspen Plus* e *Aspen Dynamics*.

No capítulo 4 é realizado o dimensionamento do processo no simulador *Aspen Plus*.

No capítulo 5 são apresentados os resultados das simulações de validação do processo, análise de sensibilidade paramétrica, avaliações de perfis hidráulicos das colunas de destilação, e avaliações de desempenho do sistema de Controle Global em modo dinâmico no *Aspen Dynamics*.

Finalmente no capítulo 6 são evidenciadas as conclusões e recomendações deste trabalho.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 O CONTROLE DE PROCESSOS

2.1.1 Incentivos para o controle de processos químicos

Uma unidade química industrial (STEPHANOPOULOS,1984) é um arranjo de operações unitárias integradas entre si de forma sistemática e racional, com o objetivo geral de converter matéria-prima em produtos, utilizando as fontes de energia disponíveis ao menor custo. A justificativa para a utilização de dispositivos de controle e instrumentação de processos (SEBORG et al.,1989; STEPHANOPOULOS,1984), é muitas vezes baseada na necessidade de operar a unidade industrial de forma econômica e segura, atendendo também a restrições de ordem técnica e ambiental.

A aplicação da metodologia de controle de processos é essencial para a operação da maioria das unidades industriais (SEBORG et al.,1989), sem contar com o grande número de benefícios econômicos em potencial que podem ser obtidos a partir dessas técnicas. Aumento de produtividade, redução de custos com matérias-primas e com produtos fora de especificação são alguns dos benefícios facilmente obtidos. Podem ser mencionados como principais fatores a serem atendidos pelas unidades industriais, os seguintes itens (STEPHANOPOULOS,1984):

- Segurança: A operação segura de um processo químico é um requisito básico para o bem estar das pessoas presentes na unidade e em seus arredores, contribuindo continuamente para o desenvolvimento econômico e social. Portanto, parâmetros operacionais como pressões, temperaturas, concentrações devem sempre permanecer dentro de limites permitidos e estabelecidos em normas técnicas e legislação vigente;
- Especificação dos produtos: A unidade industrial deve produzir o produto desejado na quantidade e qualidade especificadas, reduzindo ao

máximo a ocorrência de produtos fora de especificação decorrentes de ajustes na operação processo;

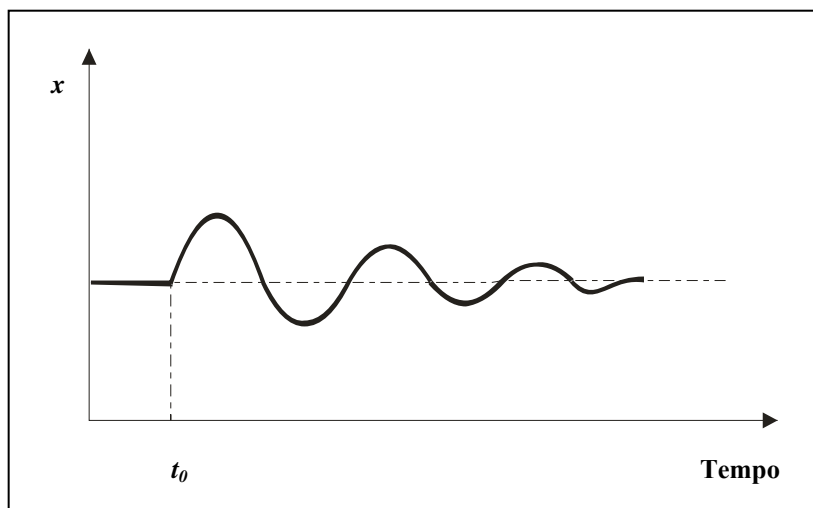
- Regulamentação ambiental: Diversas leis federais e estaduais especificam limites de temperatura, concentração e vazão de efluentes, além do manejo adequado dos resíduos industriais;
- Restrições operacionais: Vários tipos de equipamentos usados em unidades químicas possuem restrições quanto a sua operação, que devem ser satisfeitas para o bom desempenho do processo;
- Economia: A operação de uma unidade produtiva deve se adequar às condições de mercado, isto é, disponibilidade de matérias-primas e demanda de produtos finais. Além disso, deve ser econômica ao máximo na utilização da matéria-prima, energia, capital e mão-de-obra.

Todos estes requisitos mostram a necessidade do monitoramento contínuo da operação do processo, e de intervenções de controle para garantir os objetivos operacionais (STEPHANOPOULOS,1984). Os objetivos de um sistema de controle podem ser agrupados em três classes gerais (STEPHANOPOULOS,1984):

1. Suprimir a influência de perturbações externas: efeito das redondezas em reatores, separadores, trocadores de calor, compressores, e assim por diante, que geralmente não estão ao alcance da operação, sendo necessária a introdução de mecanismo de controle para realizar mudanças adequadas no processo, anulando o efeito de tais perturbações.
2. Assegurar a estabilidade do processo (STEPHANOPOULOS,1984; SEBORG,1989): quando uma variável de processo é submetida a uma perturbação em malha aberta, ao longo do tempo podem ser observados vários tipos de comportamento. No caso de um sistema estável,

ilustrado na Figura 1, a variável x sofre alterações, mas ao longo do tempo retorna ao seu valor original.

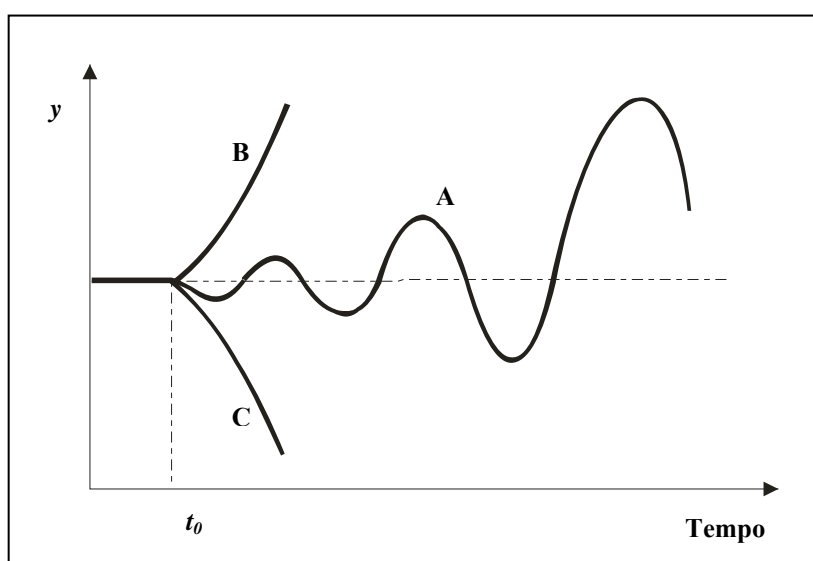
FIGURA 1 - RESPOSTA DE UM SISTEMA ESTÁVEL



FONTE: STEPHANOPOULOS, G., (1984)

Contrastando com o comportamento estável, a variável y ilustrada na Figura 2, não retorna ao seu valor inicial após uma perturbação, podendo se comportar de acordo com qualquer uma das alternativas A , B ou C .

FIGURA 2 - RESPOSTAS DE UM SISTEMA INSTÁVEL



FONTE: STEPHANOPOULOS, G. (1984)

Processos que variam de acordo com estes padrões são ditos instáveis e necessitam de uma ação externa para estabilizar seu comportamento.

3. A otimização do desempenho dos processos químicos (STEPHANOPOULOS, 1984): Segurança e especificações de produto são dois dos principais objetivos operacionais para uma unidade química industrial. Levando em conta que as necessidades e situações do mercado estão constantemente sujeitas às modificações, a busca por novas condições capazes de tornar a operação mais econômica é indispensável para a maximização de lucros.

2.1.2 Malhas de controle

O sistema de controle é o arranjo entre equipamentos de um processo químico, instrumentos de medição, válvulas, controladores, e computadores e a intervenção humana realizada por engenheiros e operadores (STEPHANOPOULOS, 1984).

As malhas de controle são pequenos arranjos dentro do sistema de controle que realizam o controle local de variáveis de processo como temperatura de tanques, controle de composição de correntes, carga térmica de refeedores, e assim por diante. As malhas mais simples são compostas por um elemento de medida ou sensor, transdutor, linha de transmissão, controlador, processo e elemento final de controle.

Uma das configurações mais simples de malhas de controle é a chamada de controle por retro-alimentação, ou *feedback*, que realiza o controle pela medição da variável controlada.

Nesta malha de controle o sensor realiza a medição da variável controlada, o transdutor converte a leitura em sinais padrão analógicos ou digitais, a linha de transmissão transmite o sinal do transdutor para o controlador, que realiza o cálculo da ação de controle a ser tomada, e transmite o sinal de controle até o elemento final que vai atuar no processo.

2.1.3 Controladores

São os chamados dispositivos inteligentes que recebem a informação dos instrumentos de medida, comparam o valor da variável controlada com seu valor de referência, o *set point*, e realizam o cálculo da ação de controle a ser tomada pelo elemento final de controle.

Para controladores *feedback* três tipos de ação de controle podem ser realizadas: proporcional, integral e derivativa, que têm por objetivo reduzir a zero o sinal de erro em relação à referência. Este sinal pode ser definido como uma função no tempo $e(t)$:

$$e(t) = R(t) - B(t) \quad (1)$$

onde:

$R(t)$ é a referência

$B(t)$ é o valor da variável controlada medida no processo

Para o controlador proporcional o sinal de saída é proporcional ao erro:

$$p(t) = \bar{p} + K_c e(t) \quad (2)$$

onde:

$p(t)$ é o sinal de saída do controlador

\bar{p} é o valor de referência para estado estacionário

K_c é ganho do controlador

Para a ação integral o sinal de saída é definido como:

$$p(t) = \bar{p} + \frac{K_c}{\tau_I} \int_0^t e(t) dt \quad (3)$$

Onde:

τ_I é o tempo integral

Para a ação derivativa o sinal de saída é definido como:

$$p(t) = \bar{p} + K_c \tau_D \frac{de}{dt} \quad (4)$$

Onde:

τ_D é o tempo derivativo

As ações podem ser integradas formando os controladores¹:

Proporcional- Integral (PI):

$$p(t) = \bar{p} + K_c \left[e(t) + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(t) dt \right] \quad (5)$$

Proporcional-Integral-Derivativo (PID):

$$p(t) = \bar{p} + K_c \left[e(t) + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(t) dt + \tau_D \frac{de}{dt} \right] \quad (6)$$

A escolha do tipo de controlador a ser utilizado em uma malha de controle depende das características das variáveis de processo.

2.1.4 O método de ajuste de controladores de Ziegler-Nichols

Após a instalação dos controladores, deve ser realizada sua sintonia para que o sistema de controle apresente o desempenho desejado (SEBORG et al., 1989). Uma das metodologias consideradas clássicas e aplicadas até hoje são os ajustes de Ziegler e Nichols (1942) seja em sua forma original ou modificada. Este ajuste é considerado prático, mas a variável controlada pode ultrapassar até 50% do seu valor de referência durante o transiente até estabilizar, gerando oscilações no processo.

¹ Maiores informações sobre tipos de controladores podem se encontradas em Seborg, et al., 1989.

Basicamente, este método consiste na determinação do ganho crítico (K_{cu}) e o período crítico de oscilação (P_u) da malha fechada (SEBORG et al., 1989). Estes parâmetros correspondem à condição obtida ao aumentar-se gradativamente o ganho do controlador até que o sistema comece a oscilar de maneira sustentada, ou seja, com amplitude constante sem saturar o sinal de controle.

Para isso o sistema deve permanecer em malha fechada (automático), e as ações integral e derivativa devem ser desabilitadas. Escolhe-se um valor arbitrário para o ganho proporcional e realiza-se uma pequena perturbação no sistema. O comportamento do sistema é observado, e este procedimento é repetido aumentando-se o ganho proporcional até que o sistema comece a oscilar e mantenha a oscilação com amplitude constante.

O ajuste do ganho para obter esta condição de oscilação sem decaimento é chamado ganho crítico (K_{cu}) e o período de tempo da oscilação, período crítico (P_u). A razão de decaimento é definida como a razão entre as amplitudes das duas primeiras oscilações consecutivas.

A partir de cálculos empíricos de Ziegler-Nichols definem-se os valores de K_c , τ_I e τ_D para obter-se razão de decaimento de $1/4$. Os valores para os ajustes estão ilustrados na Tabela 1.

TABELA 1 – VALORES DE AJUSTES DE ZIEGLER-NICHOLS

Controlador	K_c	τ_I	τ_D
P	$0,5K_{cu}$	-	-
PI	$0,45K_{cu}$	$P_u/1,2$	-
PID	$0,6K_{cu}$	$P_u/2$	$P_u/8$

FONTE: SEBORG et al. (1989)

Com o conjunto de parâmetros obtidos deve ser realizando o procedimento de teste diretamente no processo. A partir deste resultado, deve ser efetuado o ajuste fino dos parâmetros para obtenção do desempenho esperado. O ajuste fino é realizado observando-se a resposta da variável controlada em relação à de referência.

O inconveniente do ajuste de Ziegler-Nichols é que a ultrapassagem do valor da variável controlada em até 50% em relação ao valor de referência é considerada muito elevada para os dias de hoje, por isso surgiram as versões modificadas.

2.2 CONTROLE GLOBAL

Segundo Qiu et al. (2003), um importante problema no controle de processo é o desenvolvimento de estruturas de controle efetivas para unidades industriais complexas inteiras. No passado, uma aproximação típica para o controle global era primeiramente o projeto de sistemas de controle para unidades individuais, e então a combinação dessas unidades para formar um processo completo. Esse método funciona bem quando o processo está na forma de cascata ou possui grandes tanques pulmão para o reciclo correntes e isolamento das unidades individuais.

Entretanto, há uma pressão crescente de redução nos capitais de investimento e de giro, no custo operacional, além de responder aos conceitos e restrições de segurança e meio ambiente. Engenheiros de projeto precisam eliminar os tanques pulmão, aumentar as correntes de reciclo, e realizar a integração energética em unidades industriais novas e já existentes. O interesse no estudo da dinâmica de processos químicos com reciclo e o projeto de Controle Global tem crescido significativamente na última década.

Segundo Skogestad e Larsson (2000), a maioria das teorias disponíveis para controle de unidades industriais assume que a estrutura de controle é fornecida externamente com base em aspectos principalmente econômicos e considerando uma operação da unidade em estado estacionário. Além disso, para Luyben et al. (1999), a maioria desses pensamentos e teorias de controle de processos, sugere que processos complexos demandam controles complexos.

Essas teorias falham, no entanto, ao responder algumas questões básicas que um engenheiro de controle encontra regularmente na prática: *“Quais variáveis devem ser controladas; quais variáveis devem ser medidas; quais entradas devem ser manipuladas; e quais ligações devem ser feitas entre elas?”* (SKOGESTAD, 2004).

De acordo com Skogestad e Larsson (2000), essas são as questões que o Controle Global tenta solucionar. Para Luyben et al. (1999), o ponto de vista do Controle Global é o resultado de muitos anos de trabalho em problemas práticos de controle de processos, onde o importante é a capacidade de identificar quando um problema de operação tem sua origem no processo ou no sistema de controle.

Diversas metodologias para projeto de Controle Global têm sido apresentadas, e muitas delas foram avaliadas no processo *Tennessee Eastman* (TE) relatados por Downs e Vogel (1993). Este processo apresenta duas ferramentas do Controle Global, reciclos de material e inventário de componentes, mas não possui integração de energia.

O processo TE é bastante adequado para aplicação do sistema de Controle Global, pois possibilita ampla variedade de estudos. O processo é composto basicamente por um reator, condensador, separador líquido-vapor, compressor de reciclo e uma coluna de arraste (*stripper*). A Figura 3 ilustra o fluxograma de processo.

Os reagentes são alimentados ao reator em fase vapor, e a reação é viabilizada por um catalisador não volátil dissolvido na fase líquida. As reações de formação dos produtos e subprodutos são ilustradas a seguir.



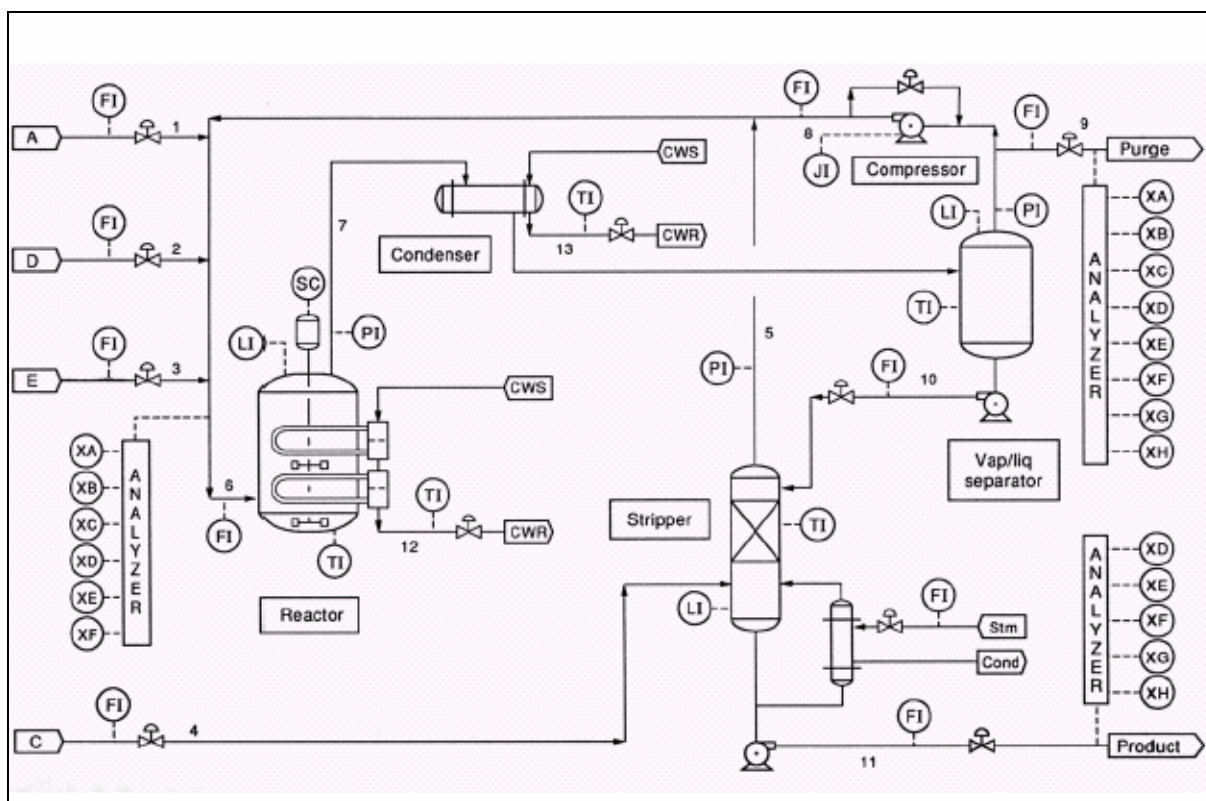
onde:

A, C, D, e E são reagentes;

G e H produtos;

F subproduto.

Os componentes não foram especificados.

FIGURA 3 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO INDUSTRIAL *TENNESSEE EASTMAN*

FONTE: DOWNS, J.J., VOGEL, E.F. (1993)

Todas as reações são irreversíveis e exotérmicas, as taxas de reação são função da temperatura (Lei de Arrhenius), e a energia de ativação para formação do produto “G” é a mais alta e, portanto, sensível à temperatura. As reações são consideradas de primeira ordem em relação à concentração dos reagentes.

O reator possui sistema interno de resfriamento para remoção do calor gerado. Os produtos deixam o reator em fase vapor junto aos reagentes não convertidos.

A corrente de produto do reator é resfriada e condensada para a separação dos produtos no tanque de separação líquido-vapor. Os componentes não condensáveis são reciclados, passando por um compressor e novamente alimentados ao reator. A fase líquida contida no separador segue para a coluna de arraste (*stripping*) para a remoção de reagentes pela corrente do reagente C. Os produtos G e H são obtidos na base da coluna e seguem para uma unidade de refino que não foi incluída no problema.

O processo TE possui 12 válvulas e 41 medidores para o controle e monitoramento. Os objetivos de controle para este processo são típicos dentro de processos químicos. Foram definidos como objetivos:

- Manter as variáveis de processo dentro dos valores desejáveis;
- Manter as condições operacionais dentro das restrições dos equipamentos;
- Minimizar a variação da taxa de produção e qualidade dos produtos durante perturbações;
- Minimizar a movimentação de válvulas;
- Recuperar rápida e suavemente as taxas de produção e misturas de produtos durante perturbações.

As restrições do processo foram definidas como os limites de segurança e proteção dos equipamentos. Os limites superiores e inferiores fazem parte da estratégia de inter-travamento do processo no caso de perda do controle. Foram realizadas diversas perturbações no processo e desenvolvida uma rotina computacional para o Controle Global do processo. Esta foi a primeira aplicação do Controle Global em um processo industrial real apresentado em literatura, e conferiu bons resultados operacionais.

Lyman e Georgakis (1995) sugeriram quatro novas estratégias de Controle Global para o processo TE, e muitos outros autores continuam desenvolvendo novas estratégias.

Outro processo muito abordado é o de hidrodealquilação de tolueno ou HDA, no qual Stephanopoulos (1984) aplicou o método de Buckley (1964) para desenvolver uma estrutura de controle do processo. Douglas (1988) usou o processo de hidrodealquilação de tolueno (HDA) como exemplo conceitual de projeto em seu livro. É apresentado um fluxograma altamente complexo e integrado com muitas unidades operacionais e três correntes de reciclo. Nesse trabalho foi gerado um procedimento hierárquico típico dos sistemas reais encontrados na indústria. Esse caso possui todas as ferramentas do Controle Global.

Ponton e Laing (1993) propuseram uma aproximação hierárquica para construir o sistema de controle do processo HDA. Esta aproximação é similar ao projeto apresentado por Douglas (1988). Jorgensen e Jorgensen (2000) usaram esse processo industrial para testar seu procedimento de seleção automática de uma estrutura de controle descentralizada. Entretanto nenhum resultado de simulação dinâmica rigorosa ou verificação foi realizado nesses estudos de controle no processo HDA.

Luyben et al. (1999), realizaram um estudo de caso com a unidade HDA aplicando seu procedimento de projeto de Controle Global de nove passos. Esse sistema de controle foi testado em um modelo dinâmico construído com o simulador da DuPont.

Considerando que o projeto de Controle Global não é de origem recente, sua aplicação e avaliação é significativa e útil a processos reais de grande porte com correntes de reciclo, integração de energia e sistema químico não ideal.

Com a disponibilidade comercial de softwares para simulação dinâmica do Controle Global, tornaram-se oportunos os estudos de problemas de controle baseados em modelos dinâmicos rigorosos não ideais.

2.3 O MÉTODO DE CONTROLE GLOBAL

Em um ambiente industrial, a estratégia de controle de uma unidade deve ser suficientemente simples, pelo menos conceitualmente, para que todos possam entender o seu funcionamento (LUYBEN et al., 1999). A filosofia é que “é sempre melhor utilizar o mais simples sistema de controle que atenda aos objetivos desejados”. Quanto mais complexo for o processo, maior é o desejo por uma estratégia de controle simples.

Esta visão difere radicalmente da maioria dos pensamentos e teorias de controle de processos, que sugerem que processos complexos demandam controles complexos.

Segundo Luyben et al. (1999), os objetivos para um controle efetivo de processo global incluem:

- Operação do processo segura e suave;
- Controle de qualidade de produto robusto frente a perturbações;
- Evitar condições de trabalho inseguras;
- Um sistema de controle operando em automático, não em manual, e requerendo o mínimo de atenção do operador;
- Rápida transição para uma mudança de taxa de produção e de qualidade de produto;
- Nenhuma descarga ambiental inesperada.

A necessidade por um Controle Global surge basicamente de três importantes ferramentas de integração de processo:

- Efeitos de reciclo de material;
- Inventário de componentes químicos;
- Integração energética.

A implantação deste controle é composta por nove passos, que formam o “Procedimento Geral Heurístico de Controle Global”.

O procedimento essencialmente decompõe o problema de controle global em vários níveis. Focando unicamente nas ferramentas e resultados associados à estratégia de controle para a unidade industrial inteira, alguns questionamentos pertinentes seriam (LUYBEN et al., 1999):

- “Como gerenciar a energia?”
- “Como a taxa de produção é controlada?”
- “Como controlar a qualidade do produto?”
- “Como determinar a quantidade de reposição de reagentes novos?”.

O procedimento de dimensionamento do Controle Global satisfaz os dois princípios fundamentais da Engenharia Química: a conservação de massa e energia.

Além disso, o procedimento considera entidades não conservativas no processo, como os componentes químicos produzidos e reagidos, e o balanço de entropia. De fato, cinco dos nove passos lidam com propostas do Controle Global que não são alcançadas pela simples combinação de sistemas de controle da cada uma das unidades operacionais.

QUADRO 2 – PASSOS DO CONTROLE GLOBAL

1. Estabelecimento dos objetivos do controle
2. Determinar os graus de liberdade do controle
3. Estabelecer o sistema de gerenciamento de energia
4. Definir taxa de produção
5. Restrições de: qualidade de produto, segurança, meio ambiente, operacionais
6. Fixar um fluxo em cada reciclo e inventário de controle (pressão e nível)
7. Conferir balanço de componentes
8. Controle das unidades operacionais individuais
9. Otimização econômica e implementação da controlabilidade dinâmica

FONTE: LUYBEN, W., TYRÉUS, B., LUYBEN, M. (1999)

Os passos 1 e 2 estabelecem os objetivos do sistema de controle e avaliam os graus de liberdade. O passo 3 certifica que qualquer produção de calor no processo é propriamente dissipada, e a propagação de perturbações térmicas é prevenida. Nos passos 4 e 5, são satisfeitos os principais objetivos do negócio relativos à taxa de produção, qualidade de produto e segurança. O passo 6 envolve os controles do balanço de massa total, e no passo 7 garante-se que os componentes químicos não conservativos foram considerados. Isso conclui os aspectos do Controle Global.

No passo 8, completa-se o sistema de controle para unidades operacionais individuais, e finalmente no passo 9 são usados os graus de liberdade para otimizar e implementar a controlabilidade dinâmica do processo.

Esse procedimento heurístico irá gerar uma estratégia de Controle Global funcional, que não é necessariamente a melhor solução, pois o dimensionamento é um problema aberto, e o procedimento não produz uma única solução.

2.3.1 Conceitos básico do Controle Global

2.3.1.1 Conceito de Buckley

Buckley (1964), pioneiro com a DuPont no campo de controle de processos, foi o primeiro a sugerir a idéia de separar o problema de Controle Global em duas partes: controle do balanço de massa e controle da qualidade de produto. Ele sugeriu olhar primeiro para o fluxo de massa através do sistema, estabelecer um arranjo lógico para os controles de pressão e nível, usando os fluxos das correntes de gás e líquido no processo. Nenhum ajuste ou dimensionamento de inventário é realizado nessa fase. Como um primeiro passo, a idéia é estabelecer um sistema de controle de inventário baseado na estrutura de controle hidráulica.

Ele então propôs estabelecer a malha de controle de qualidade de produto escolhendo de forma apropriada as variáveis manipuladas. As constantes de tempo da malha fechada de qualidade de produto foram estimadas. Portanto, as malhas de inventário são revisadas. É calculada a retenção de líquidos em equipamentos, nos quais a constante de tempo para malhas de nível de líquido, apenas proporcional, tem valor 10 vezes maior que as constantes de tempo para qualidade de produto. Essa separação em constantes de tempo permite um ajuste independente das malhas de controle do balanço de massa e de qualidade de produto. Note que a maioria dos controles de nível deve ser apenas proporcional, para alcançar um fluxo suave.

2.3.1.2 Doutrina de Douglas

Douglas (1988), da Universidade de Massachusetts, desenvolveu uma aproximação hierárquica para o conceito de dimensionamento de fluxogramas de

processo. Além disso, ele considera primeiramente os aspectos do estado estacionário no dimensionamento do processo. Ele desenvolveu muitos conceitos úteis que implicam na estrutura de controle.

Douglas indicou que em uma unidade química industrial típica os custos com matéria-prima e os valores dos produtos, geralmente são muito maiores que os custos com capital e energia. Isso leva às duas doutrinas de Douglas:

- Minimizar perdas de reagentes e produtos;
- Maximizar taxas de fluxo através de sistemas de reciclo de gás.

A primeira idéia implica na necessidade de um controle preciso de composição das correntes que saem do processo para reduzir perdas de reagentes e produtos. A segunda trata do princípio de que o rendimento é mais importante que a energia. Reciclos são usados para aumentar os rendimentos dos processos.

A implicação da estrutura de controle é que não há necessidade de regular o fluxo do reciclo de gás e nem se preocupar com o que é controlado com essa manipulação. Simplesmente maximizar seu fluxo. Isso remove um grau de liberdade e simplifica o problema de controle.

2.3.1.3 Método de Downs

Downs e Vogel (1993), da *Eastman Chemical Company*, mostraram a importância de olhar para o balanço de componentes químicos na unidade industrial inteira e garantir que a estrutura de controle seja eficiente para esse balanço. O conceito do balanço global de componentes retorna aos primeiros conceitos da engenharia química, onde os balanços de massa e energia eram aplicados a unidades operacionais individuais, seções de um processo, e também para unidades industriais inteiras.

De alguma forma esses conceitos básicos foram esquecidos ou deixados de lado no desenvolvimento do projeto do estado estacionário e especificação da estrutura de controle em unidades químicas industriais grandes e complexas.

Geralmente o trabalho de dimensionamento é fragmentado em duas partes. O dimensionamento do reator e seu sistema de controle, e a seção de separação e seu controle. Esse procedimento muitas vezes falha ao tentar garantir que essas duas seções operem efetivamente quando acopladas. Torna-se, portanto, importante aplicar a metodologia de Downs.

Deve-se garantir que todos os componentes, reagentes, produtos e inertes, têm um caminho para serem consumidos ou deixar o processo. A consideração dos inertes é raramente realizada. Inertes pesados podem deixar o sistema junto ao produto de fundo de colunas de destilação, bem como inertes leves podem ser purgados de correntes de reciclo de gás ou de condensadores parciais em colunas. Inertes intermediários também devem ser removidos de alguma forma como, por exemplo, através de correntes de purga ou separados em colunas de destilação. A maior parte dos problemas ocorre na consideração de reagentes, particularmente quando muitas espécies químicas são envolvidas (DOWNS et al, 1993). Todos os reagentes alimentados a um sistema devem ser consumidos nas reações ou deixarem o processo como impurezas nas correntes de saída. Desde que se deseje minimizar os custos com matéria-prima e manter produtos com alta pureza, a maior parte dos reagentes deve ser consumida nas reações.

Unidades químicas industriais geralmente agem como integradores puros em relação aos reagentes. Isso leva ao fato de prevenir os reagentes de deixarem o processo através de controle de composição na seção de separação. Qualquer desequilíbrio no balanço em número de mols de reagentes envolvido nas reações, por menor que seja, resultará na gradual reposição do reagente em excesso.

2.3.1.4 As Leis de Luyben

Como resultado de vários estudos de caso de diferentes tipos de sistemas, foram desenvolvidas três leis (LUYBEN et al., 1999):

1. O fluxo de uma corrente na malha de reciclo deve ser controlado para a prevenção do “efeito bola de neve”.
2. A corrente de alimentação de reagentes novos não deve ter controle de fluxo, a não ser que exista a conversão completa de um dos reagentes. Essa lei se aplica aos sistemas com reação do tipo:



Em sistemas com reações consecutivas como:



O fluxo das correntes de alimentação de reagentes novos pode ser controlado, pois nesse sistema, qualquer desequilíbrio nas proporções de reagentes é acomodado pela alteração nas quantidades dos produtos formados. Um excesso de “A” resultará em maior produção de “M” do que de “D”. E um excesso de “B” resultará em maior produção de “D” do que de “M”.

3. Se o produto final de um processo é retirado do topo de uma coluna de destilação, a alimentação dessa coluna deve ser na fase líquida. Se o produto final for retirado do fundo de uma coluna de destilação, a sua alimentação deve ser na fase vapor (CANTRELL et al. 1995). Variações nas taxas de fluxo ou composição da corrente de alimentação têm menor efeito dinâmico na composição do destilado do que no produto de fundo se a alimentação for líquido saturado. O inverso é verdadeiro se a alimentação for vapor saturado; o produto de fundo é menos afetado que o destilado. Se o objetivo primário é atingir um controle de qualidade de produto preciso e efetivo, o dimensionamento básico da coluna deve considerar as implicações das condições térmicas da alimentação. Mesmo se as condições estacionárias favorecerem economicamente a alimentação em fase líquida, o ajuste operacional do processo para o produto de fundo será melhor se a alimentação da

coluna for vaporizada. Esse é um exemplo do potencial de conflito entre a economia no dimensionamento do estado estacionário e a controlabilidade dinâmica.

2.3.1.5 A Regra de Richardson

Richardson (apud LUYBEN et al., 1999), sugeriu que a heurística da maior corrente deve ser escolhida para controlar o nível de líquido em um vaso. Quanto maior for a capacidade de manejar o processo, melhor será o controle sobre ele. Esse pode ser o motivo de existirem tantos conflitos entre o dimensionamento em estado estacionário e a controlabilidade dinâmica.

2.3.1.6 O Sistema de Shinskey

Shinskey (1988), propôs várias estruturas de controle avançado que permitiam implementações no desempenho dinâmico. Esses sistemas não são apenas efetivos, mas também são simples de implementar com uma instrumentação de controle básica. Deve ser feito grande uso de controles de razão, em cascata, de sobreposição, e de posicionamento de válvulas.

2.3.1.7 O ajuste de Tyréus

Um dos passos vitais no desenvolvimento do sistema de Controle Global (LUYBEN et al., 1992; 1993), uma vez especificados o processo e a estrutura de controle, é a determinação do algoritmo a ser usado em cada controlador (P, PI ou PID), bem como seus respectivos ajustes. Recomenda-se fortemente o uso de controles apenas proporcionais para níveis de líquido, mesmo para algumas aplicações em reatores líquidos.

Para outras malhas de controle, sugere-se o uso de controladores PI. O teste de retro-alimentação é um simples e rápido método para obter o ganho e período final (K_u

e P_u). A partir desses dados, podem ser usados tanto o ajuste de Ziegler-Nichols para um controle preciso com coeficiente de amortecimento de 0,1, quanto o de Tyréus e Luyben (1992), mais apropriado, para malhas mais conservativas e coeficiente de amortecimento de 0,4 em malha fechada.

TABELA 2 – AJUSTE DE TYRÉUS-LUYBEN

Parâmetros	Ziegler-Nichols	Tyréus -Luyben
K_c	$K_u/2,2$	$K_u/3,2$
τ_i	$P_u/1,2$	$2,2P_u$

FONTE: LUYBEN, W., LUYBEN, M., TYRÉUS, B.(1999)

O uso de controladores PID deve ser restrito às malhas que possuam dois critérios a serem satisfeitos: a variável controlada deve ter uma relação sinal-ruído extremamente grande, e a dinâmica de controle acurado ser essencial para a estabilidade do controle de retro-alimentação.

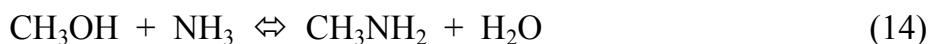
2.4 O PROCESSO DE PRODUÇÃO DE METILAMINAS

O primeiro procedimento relatado sobre a produção de metilaminas data de 1884, no qual metanol e amônia reagem em batelada usando cloreto de zinco como agente desidratante (CORBIN et al., 1997). Após 1909 foi relatado a aminação de álcoois em fase vapor, mas não foi mencionado o uso de metanol. O primeiro uso mais recente de metanol para produção de metilaminas usou alumina como catalisador e produziu monometilamina, dimetilamina e trimetilamina, além de olefinas e éteres. Os estudos deste processo geraram e continuam gerando patentes, onde a primeira foi da DuPont, e a segunda da *Commercial Corporation of Solvents* (CORBIN et al., 1997). O processo que foi comercializado por estas e outras empresas, até hoje possui a mesma essência: a produção de metilaminas a partir do contato em fase vapor de

amônia e metanol sobre catalisador desidratante (alumina, sílica-alumina) em alta temperatura, seguido da separação dos produtos monometilamina, dimetilamina e trimetilamina.

Estudos mais recentes se apresentam mais direcionados a busca de novos catalisadores (BONG HONG et al., 2006; SCHMAL et al., 2005; LÓPEZ-GARZÓN et al., 2002; CARJA et al., 2002; SCHWARZ et al., 1998; CORBIN et al., 1997), matérias-primas e condições de processo (SAVAGE e BENJAMIN, 2004; HAYES, 2001; BAIKER et al., 1997; AUER et al., 1999).

A produção de metilaminas consiste na reação exotérmica entre metanol e amônia sobre catalisador de sílica-alumina amorfa, na temperatura de 390 a 430 °C (CORBIN et al., 1997; HAYES, 2001; LUYBEN, 2002; ULLMANN, 2002). A reação é realizada em fase vapor e a formação dos produtos ocorre em três reações simultâneas reversíveis. Na primeira, a amônia reage com metanol para a formação de monometilamina e água. Na segunda o metanol reage com a monometilamina e produz dimetilamina e água. E finalmente na terceira o metanol e dimetilamina reagem para a formação de trimetilamina e água, conforme reações a seguir:



A reação de equilíbrio forma também água em grande quantidade. Portanto a mistura contendo basicamente metilaminas, amônia e água, segue para um conjunto de colunas destiladoras que realiza a separação de cada um dos componentes.

Na primeira coluna é recuperada a amônia em excesso utilizada para favorecer a formação de DMA no equilíbrio. Na segunda tem-se a separação de TMA no topo, e o produto de fundo segue para a terceira que realiza a retirada de água do processo. Na última coluna é finalmente efetuada a separação dos dois outros produtos DMA e MMA. Devido à formação de azeótropos entre a trimetilamina e as outras duas

metilaminas, a segunda coluna é extrativa e utiliza água como agente extrator para separar TMA de MMA e DMA.

As metilaminas apresentam reatividade típica de pequenas aminas alifáticas, e possuem forte semelhança à amônia em relação a propriedades físicas. No ar em concentrações abaixo de 0,1 ppm as metilaminas têm um odor característico e ofensivo de peixe. Para concentrações altas, o odor é mais semelhante ao amoniacal (ULLMANN, 2002).

2.4.1.1 Principais Aplicações das Metilaminas

2.4.1.1.1 Monometilaminas (MMA)

É um intermediário químico na síntese de produtos farmacêuticos, como as teofilinas, pesticidas, surfactantes, reveladores fotográficos, explosivos e solventes como N-metil-2-pirrolidona. As especificações dos produtos comerciais podem ser analisadas no Anexo.

2.4.1.1.2 Dimetilaminas (DMA)

A Dimetilamina também é um intermediário sintético, muito usado na produção de fungicidas, aceleradores de borracha, explosivos, produtos farmacêuticos, monômeros, solventes, catalisadores, inseticidas, surfactantes e resinas de troca iônica. As especificações dos produtos comerciais podem ser analisadas no Anexo.

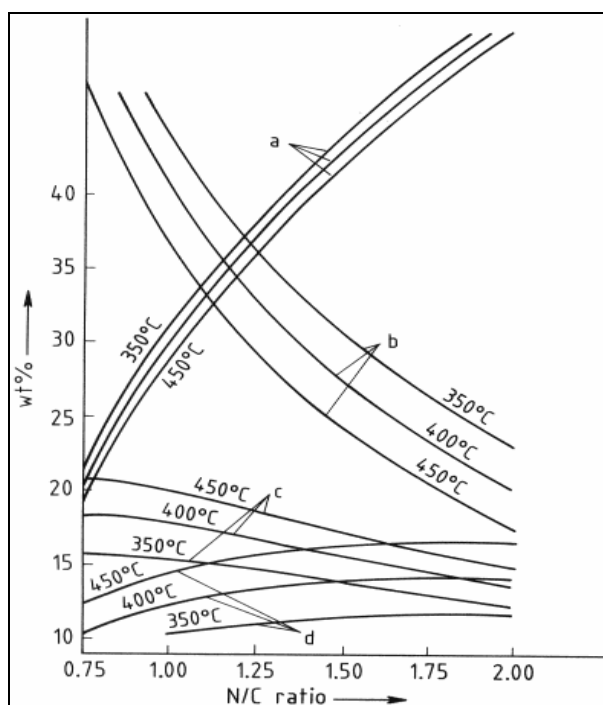
2.4.1.1.3 Trimetilaminas (TMA)

A trimetilamina é usada na produção de gomas catiônicas, desinfetantes, agentes de flotação, agentes de remoção de enxofre em petroquímicas, e resinas de troca iônica. As especificações dos produtos comerciais podem ser analisadas no Anexo.

2.4.2 O equilíbrio termodinâmico

A reação de formação de metilaminas se processa em direção ao equilíbrio termodinâmico e é governada pela temperatura e pela relação nitrogênio-carbono (N/C) como mostra a Figura 4. As taxas específicas dessas reações são extremamente altas, portanto o equilíbrio químico é alcançado à medida que o tempo de residência no reator seja suficientemente longo.

FIGURA 4 - COMPOSIÇÃO DE EQUILÍBRIO DA MISTURA DE METILAMINAS EM FUNÇÃO DA RAZÃO NITROGÊNIO/CARBONO EM 350, 400 E 450 °C²



FONTE: ULLMANN (2002)

A composição de equilíbrio favorece a formação de trimetilamina, enquanto a demanda de mercado é maior para monometilamina e especialmente para a dimetilamina. O excedente de monometilamina e trimetilamina produzidas são reciclados ao reator, para aumentar a produção de dimetilamina por deslocamento do equilíbrio termodinâmico.

² a) Amônia; b) Trimetilamina; c) Dimetilamina; d) Monometilamina

As curvas indicadas pela letra “a” correspondem à porcentagem em massa de amônia no equilíbrio. A letra “b” corresponde à porcentagem de trimetilamina, “c” de dimetilamina, e “d” de monometilamina. Analisando o diagrama, pode-se verificar que para razões de nitrogênio sobre carbonos menores (N/C) a formação de trimetilamina é favorecida. Para razões mais altas, apesar do grande excesso de amônia no equilíbrio, ocorre aumento da proporção de dimetilamina produzida em relação às outras metilaminas. A Tabela 3 mostra valores de porcentagem em massa para as composições de equilíbrio a 450 °C para as razões de N/C.

TABELA 3 - COMPOSIÇÕES DE EQUILÍBRIO PARA VALORES DE N/C

RELAÇÃO NITROGÊNIO / CARBONO				
Componentes	N/C = 1 (% massa)	N/C = 2 (% massa)	N/C = 1 (% massa)	N/C = 2 (% massa)
NH ₃	28,5	50,0	-	-
MMA	14,5	17,0	20,3	34,0
DMA	20,0	15,0	28,0	30,0
TMA	37,0	18,0	51,7	36,0
Total	100	100	100	100

NOTAS: Elaborado a partir da análise do diagrama de composição de equilíbrio

Na segunda e terceira colunas encontram-se as concentrações de todos os componentes presentes no equilíbrio. Na quarta e quinta colunas, estão apenas colocados os valores percentuais dos produtos. Para a relação N/C = 2 verifica-se maior proporção do produto DMA. Mesmo com grande excesso de amônia continua sendo necessário o reciclo de parte de MMA e TMA produzidos para a obtenção das proporções comerciais de metilaminas.

2.4.3 Equilíbrio Líquido-Vapor

Utilizando ferramentas de análise de propriedades do *Aspen Plus*, foi realizada a avaliação do comportamento do equilíbrio líquido-vapor da mistura MMA / DMA / TMA. A identificação da possível formação de azeótropos foi investigada na pressão de operação das colunas de destilação, onde ocorre a separação dos três produtos. Os cálculos do equilíbrio líquido-vapor foram realizados pelo simulador utilizando o modelo termodinâmico PRMHV2 – Peng-Robinson com regra de mistura de Huron Vidal (PRAUSNITZ et al., 2001). As características deste modelo serão comentadas no item 2.5 Modelos Termodinâmicos.

Para a pressão de $5,86 \times 10^5$ Pa, valor de operação das destiladoras, há formação de azeótropos entre MMA/TMA e DMA/TMA como podem ser observados na Tabela 4.

TABELA 4 - FORMAÇÃO DE AZEÓTROPOS ENTRE METILAMINAS

AZEÓTROPOS ENTRE MMA/DMA/TMA A $5,86 \times 10^5$ Pa			
Componentes	Temperatura do ponto de bolha (°C)	Fração Molar de TMA	Fração Mássica de TMA
MMA/TMA	40,42	0,0608	0,098
DMA/TMA	55,37	0,5075	0,5747
MMA/DMA	Não há formação de azeótropo		

FONTE: Valores obtidos a partir do cálculo de propriedades realizado no simulador *Aspen Plus*.

Analisando os resultados da Tabela 4 em relação ao processo de separação dos produtos, verifica-se a impossibilidade de obtenção dos produtos DMA e TMA separadamente sem a quebra do azeótropo. Devido ao presente fato, a segunda destiladora possui alimentação de corrente de água na seção superior da coluna para quebra deste azeótropo, e conseqüente separação o produto TMA no topo. Esta extração não impede que uma pequena concentração de TMA seja retirada junto ao

produto de fundo, devido à formação do outro azeótropo MMA/TMA, mas possibilita a obtenção do produto de topo na segunda coluna com concentração acima de 90%.

Como não há formação de azeótropo entre MMA e DMA, a separação destes produtos é realizada na quarta coluna de destilação sem nenhum tipo de restrição quanto ao equilíbrio de fases.

2.5 MODELOS TERMODINÂMICOS

2.5.1 Equações de estado

As equações de estado possuem importante papel no estudo do equilíbrio de fases substâncias puras e misturas de fluidos, pois são capazes de representar o comportamento desses fluidos para diferentes condições de temperatura, pressão e composição. As equações de estado foram inicialmente aplicadas para componentes puros, misturas apolares (SOAVE, 1972; PENG e ROBINSON, 1976) e ligeiramente polares (HURON e VIDAL, 1978).

A primeira equação de estado capaz de representar a coexistência entre líquido e vapor foi proposta em 1873 pelo holandês Van der Waals (PRAUSNITZ et al., 2001), Equação 17.

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV} \quad (17)$$

onde:

Z = fator de compressibilidade

V = volume

T = temperatura

R = constante universal dos gases

a = é uma medida das forças atrativas entre as moléculas

b = é uma medida do co-volume ocupado pelas moléculas

Os parâmetros “a” e “b” podem ser obtidos a partir das propriedades críticas dos fluidos. A equação de Van der Waals possui um termo atrativo e outro repulsivo para as interações inter-moleculares, fornecendo descrições apenas qualitativas das fases líquida e vapor e da transição de fases (VAN KONYNENBURG e SCOTT, 1980). Esta equação raramente é precisa para cálculos de propriedades críticas e equilíbrio de fases (WEI e SADUS, 2000).

Muitas equações surgiram a partir da modificação do termo atrativo da equação de Van der Waals, que com o tempo foi substituída por um grande número de equações de estado mais precisas.

A equação de Redlich-Kwong (REDLICH e KWONG, 1949) é um dos modelos mais importantes dentre as modificações da equação de Van der Waals. Ela retém o termo repulsivo original da equação de Van der Waals e adiciona a dependência da temperatura no termo atrativo, conforme a Equação 18.

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RT^{1,5}(V+b)} \quad (18)$$

O sucesso da equação de Redlich-Kwong foi um estímulo para novas melhorias. Soave (1972) sugeriu a substituição do termo $a/T^{1,5}$ por um mais genérico, introduzindo o fator acêntrico de Pitzer, ω , e melhorando a capacidade preditiva da pressão de vapor, densidade da fase líquida e razões de equilíbrio, Equação 19.

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a(T, \omega)}{RT(V+b)} \quad (19)$$

onde:

$$a(T, \omega) = 0,4274 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \left\{ 1 + m \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right] \right\}^2 \quad (20)$$

$$m = 0,480 + 1,57\omega - 0,176\omega^2 \quad (21)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (22)$$

T_c = temperatura crítica

P_c = pressão crítica

ω = fator acêntrico de Pitzer

Peng e Robinson (1976) redefiniram o termo $a(T, \omega)$, equação 23.

$$a(T, \omega) = 0,4274 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \left\{ 1 + m \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right] \right\}^2 \quad (23)$$

onde:

$$m = 0,37464 + 1,5422\omega - 0,26922\omega^2 \quad (24)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (25)$$

Reconhecendo que o fator de compressibilidade crítico para a equação de Redlich-Kwong ($Z_c=0,333$) é superestimado, eles também propuseram uma dependência diferente para o volume, conforme Equação 26.

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a(T, \omega)V}{RT(V^2 + 2Vb - b^2)} \quad (26)$$

A equação de estado de Peng-Robinson melhora ligeiramente a predição do volume de líquidos e prediz o fator de compressibilidade crítico de $Z_c = 0,307$. Peng e Robinson (1976) deram exemplos do uso de sua equação para prever a pressão de vapor e o comportamento volumétrico de componentes simples. Também deram exemplos para prever o comportamento de fases e o comportamento volumétrico de

sistemas binários, ternários e multicomponentes, apresentando resultados tão bons ou melhores que os obtidos por Soave-Redlich-Kwong.

Equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong atendem aos requisitos de simplicidade e precisão, uma vez que requerem pouca quantidade de informação. Conseqüentemente, apesar de muitas equações terem sido desenvolvidas, as equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong são amplamente utilizadas na indústria e freqüentemente levam a uma representação mais eficiente (WEI e SADUS, 2000).

2.5.2 Regras de mistura

Uma grande aplicação das equações de estado está no cálculo do equilíbrio de fases de misturas. A mesma equação para fluidos simples pode também ser utilizada para misturas, desde que exista uma maneira satisfatória para obtenção dos parâmetros da mistura. Isto é feito através da aplicação de regras de mistura, que relacionam as propriedades dos componentes puros com as da mistura (PRAUSNITZ et al., 2001).

A regra de mistura mais simples possível é a média linear dos parâmetros da equação de estado, Equações 27 e 28.

$$a = \sum_{i=1}^{nc} x_i a_i \quad (27)$$

onde:

a_i = constante do modelo para o componente puro i

nc = número de componentes na mistura

x_i = fração molar do componente puro i

$$b = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i \quad (28)$$

onde:

b_i = constante do modelo para o componente puro i

A equação 28 é normalmente utilizada devido a sua simplicidade, mas a equação 27 é raramente utilizada porque ela não leva em consideração o parâmetro de assimetria. Conseqüentemente, a utilização das equações 27 e 28 levará a uma pobre concordância entre resultados teóricos e práticos (WEI e SADUS, 2000).

A regra de mistura mais utilizada é a de Van der Waals, conforme as equações 29 e 30.

$$a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j a_{ij} \quad (29)$$

$$b = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j b_{ij} \quad (30)$$

Os valores de a_{ij} e b_{ij} podem ser obtidos pelas seguintes regras de combinação, Equações 31 e 32:

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj} (1 - k_{ij})} \quad (31)$$

onde:

a_{ii} = constante da equação para o componente puro i

k_{ij} = parâmetro binário de assimetria ($i \neq j$)

para $i = 1, 2, 3, \dots, nc$

para $j = 1, 2, 3, \dots, nc$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (32)$$

para $i = 1, 2, 3, \dots, nc$

para $j = 1, 2, 3, \dots, nc$

A utilização da equação 32 na equação 30 faz com que esta se reduza à equação 28.

Peng e Robinson (1976) demonstraram que a regra de mistura de Van der Waals é adequada para calcular o comportamento de fases para misturas de compostos apolares e pouco polares.

2.5.2.1 Regra de mistura de Huron-Vidal

Huron e Vidal (1979) sugeriram um método de obtenção de regras de mistura para equações de estado a partir de modelos de energia livre de Gibbs de excesso (G^E). Este método está baseado em três suposições:

- a) A energia livre de Gibbs de excesso calculada a partir de uma equação de estado à pressão infinita é igual à energia livre de Gibbs de excesso calculada a partir de um modelo de coeficiente de atividade na fase líquida;
- b) O covolume (b) é igual ao volume (V) à pressão infinita;
- c) O volume de excesso é zero.

Utilizando a equação de Redlich-Kwong, Equação 17, e aplicando a regra de mistura linear para o parâmetro “b” na equação 28, a expressão resultante para o parâmetro “a” é:

$$a = b \left(\sum_{i=1}^{nc} x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{G_{\infty}^E}{\ln 2} \right) \quad (33)$$

onde: G_{∞}^E = energia livre de Gibbs de excesso a pressão infinita

Huron e Vidal (1979) mostraram que a regra de mistura, Equação 33, apresenta bons resultados para misturas não ideais. Soave (1984) afirmou que a regra de mistura de Huron-Vidal representa uma melhoria sobre as regras de mistura quadráticas, tornando possível correlacionar o equilíbrio líquido-vapor para sistemas

altamente não ideais com boa precisão. A regra de mistura de Huron-Vidal também foi aplicada a uma variedade de sistemas assimétricos e polares (WEI e SADUS, 2000).

2.5.2.2 Regra de mistura de Huron-Vidal modificado

Dahl e Michelsen (1990) repetiram o procedimento de Huron e Vidal (1979), utilizando a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong à pressão de referência zero, criando as regras de mistura chamadas Huron-Vidal modificado de primeira ordem (MHV1) e Huron-Vidal modificado de segunda ordem (MHV2), conforme as equações 30 e 34.

$$\alpha = \sum_{i=1}^{nc} x_i \alpha_{ii} + \frac{1}{q_1} \left[\frac{G_0^E}{RT} + \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln \left(\frac{b}{b_{ii}} \right) \right] \quad (7)$$

Onde:

G_0^E = energia livre de Gibbs de excesso a pressão zero

$$q_1 = -0,593$$

$$\alpha = \frac{a}{bRT} \quad (8)$$

$$b = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_{ii} \quad (9)$$

$$\alpha_{ii} = \frac{a_{ii}}{b_{ii}RT} \quad (10)$$

$$q_1 \left(\alpha - \sum_{i=1}^{nc} x_i \alpha_{ii} \right) + q_2 \left(\alpha^2 - \sum_{i=1}^{nc} x_i \alpha_{ii}^2 \right) = \frac{G_0^E}{RT} + \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln \left(\frac{b}{b_{ii}} \right) \quad (11)$$

onde:

$$q_1 = -0,478$$

$$q_2 = -0,0047$$

Dahl e Michelsen (1990) obtiveram resultados satisfatórios utilizando a regra de mistura MHV2 para predição o equilíbrio líquido-vapor em alta pressão (LARSEN et al., 1987). Dahl e Michelsen (1990) utilizaram a regra de mistura MHV2 em combinação com a tabela de parâmetros do UNIFAC³ modificado, um modelo de contribuição de grupos.

2.5.3 O modelo PRMHV2

O PRMHV2 é um método para cálculo de propriedades baseado no modelo de equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura de Huron-Vidal modificado de segunda ordem, e utiliza o modelo UNIFAC para cálculo da energia de Gibbs de excesso da regra de mistura MHV2 (PRAUSNITZ et al., 2001). Esse método pode ser aplicado para misturas de componentes polares e apolares, apresentando resultados precisos inclusive para altas temperaturas e pressões. Próximo ao ponto crítico os resultados são menos precisos. Este método pode ser aplicado para as fases líquido e vapor.

³ Para maiores informações sobre o modelo de contribuição de grupos UNIFAC ver (PRAUSNITZ et al., 2001).

3 METODOLOGIA

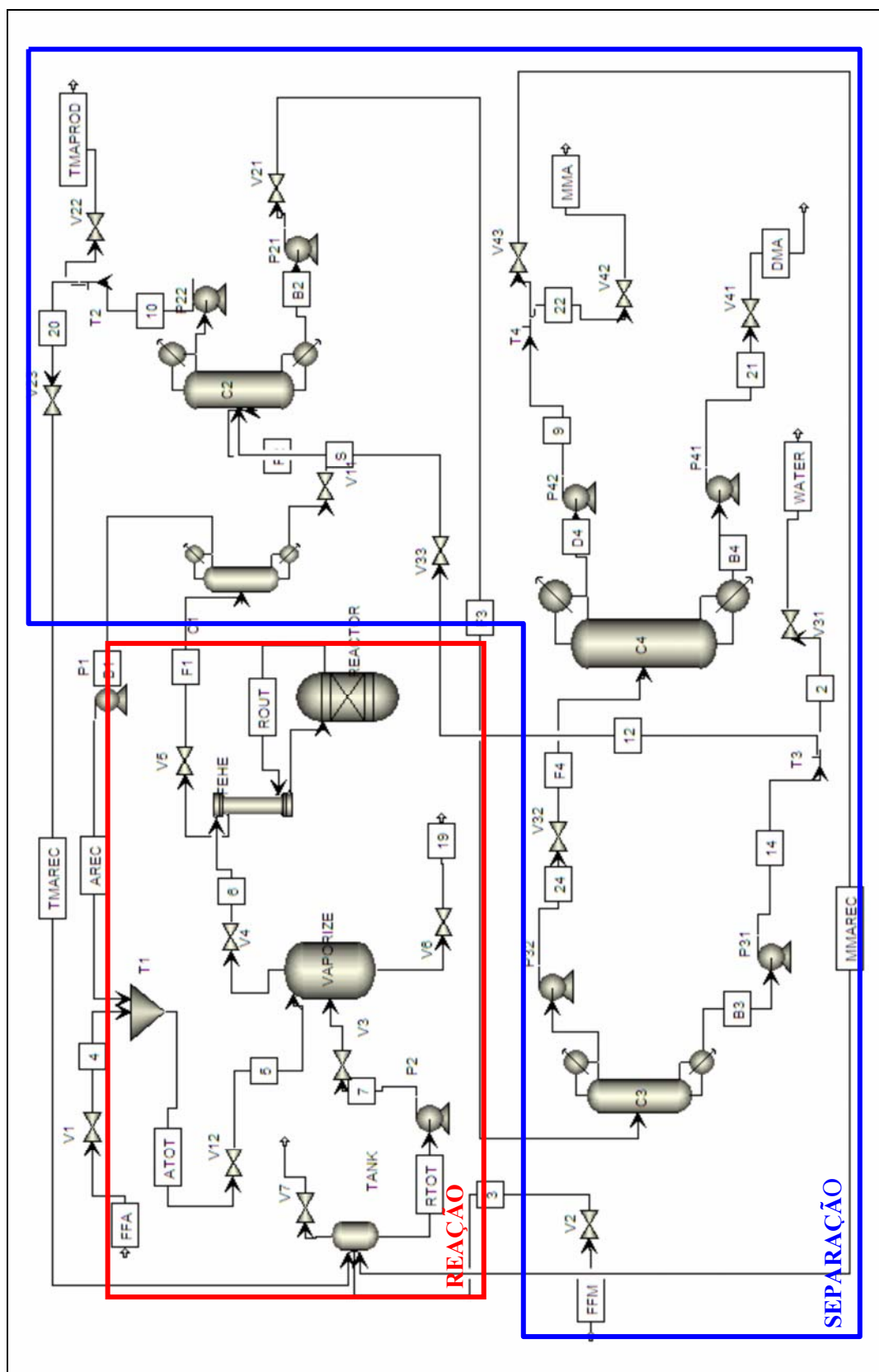
3.1 O FLUXOGRAMA DO PROCESSO

A produção de metilaminas, como comentado anteriormente, é realizada a partir da reação catalítica entre amônia e metanol em temperatura próxima a 400°C, e os produtos são separados em colunas destiladoras. O fluxograma do processo de produção de metilaminas utilizado no presente trabalho foi baseado no originalmente tratado por Luyben (2002). Na ausência de dados e informações de processos industriais reais, a literatura em questão será utilizada como padrão de referência.

O processo de produção de metilaminas é um processo de alta importância econômica e tecnicamente complexo, pois têm suas taxas de produção diretamente dependentes de correntes de reciclo de produtos a um reator de equilíbrio. Essa dependência confere características de instabilidade e grande propensão aos chamados “Efeitos Bola de Neve”. Este efeito tem como principal característica a propagação contínua de perturbações ao longo do processo, e amplificação das mesmas devido à presença de reciclos. Portanto uma perturbação ocorrida no início do processo percorre todo o sistema e retorna ao início pelos reciclos. Se a origem da perturbação inicial não for eliminada, o distúrbio apresentado pelos reciclos é novamente perturbado, resultando um efeito “bola de neve” com perturbação sobre perturbação. O resultado deste fenômeno pode chegar ao total descontrole da unidade produtiva.

Para evitar este efeito, deve-se realizar um profundo estudo das características do processo, e adequar o sistema de controle para uma operação suave e constante.

O fluxograma do processo de produção de metilaminas (LUYBEN, 2002) está ilustrado na Figura 5 com seus equipamentos e correntes de material.



3.1.1 Descrição do processo

O processo de produção pode ser fragmentado em duas seções, uma de reação e outra de separação, conforme delimitado da Figura 5.

A seção de reação é composta por um tanque de mistura (*Tank*), um vaporizador (*Vaporize*), um trocador de calor (*FEHE*) e um reator (*Reactor*). O tanque realiza a mistura da corrente de reposição de metanol (*FFM*), e dos reciclos de MMA (*MMAREC*) e TMA (*TMAREC*). O vaporizador é responsável pela vaporização da mistura a ser alimentada ao reator, composta pelas correntes *RTOT*, proveniente do tanque, e *ATOT*, proveniente do misturador das correntes de reposição (*FFA*) e reciclo amônia, *TI*. A mistura reativa, corrente 6, passa pelo trocador de calor *FEHE*, onde é pré-aquecida pela corrente de saída do reator, e segue para o reator. No reator, os reagentes são convertidos em produtos, de acordo com as reações de equilíbrio. Os produtos do reator são resfriados no trocador *FEHE*. Essa corrente, *F1*, segue para a seção de separação.

A seção de separação é composta por quatro colunas de destilação, sendo uma delas extrativa. Na coluna *C1* é realizada a recuperação da amônia em excesso, necessária para que a conversão de metanol seja próxima a 100% e o equilíbrio deslocado para a formação de DMA. A segunda coluna *C2* é uma destiladora extrativa e realiza a separação do produto TMA, no topo, usando uma corrente de água *S* como extrator. A corrente de fundo da *C2* segue para a coluna *C3*, que faz a retirada de água, subproduto da reação. Como comentado acima, parte desta água é usada como extrator na segunda coluna, e o restante é retirado do processo. O produto de topo da coluna *C3* é separado na destiladora *C4*, onde é obtido MMA no topo e DMA no produto de fundo. Os excessos de TMA e MMA produzidos são reciclados ao tanque no início do processo para serem convertidos novamente em produtos, e aumentar a produtividade de DMA, produto de maior mercado e valor comercial.

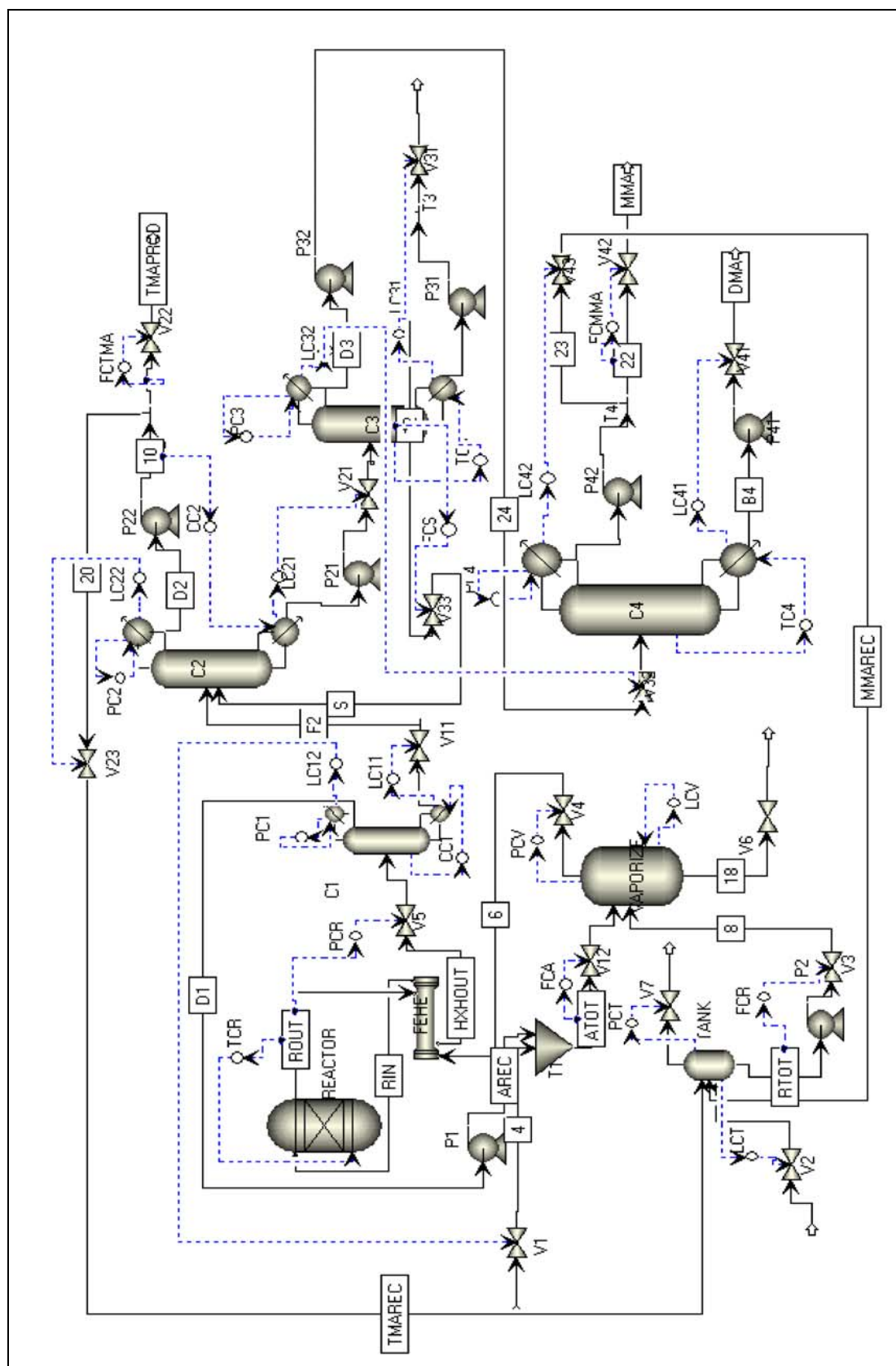
3.1.2 Descrição do sistema de controle

Luyben (2002) desenvolveu uma estrutura de Controle Global para operação de acordo com a demanda. O principal objetivo deste sistema é o controle da produção de produtos em função da alimentação de reagentes e dos ciclos de material. A figura 6 ilustra as malhas de controle utilizadas para o controle global do processo de produção de metilaminas.

Neste sistema as duas correntes de produto, TMA e MMA, têm seus fluxos controlados pelos controladores *FCMMA* e *FCTMA*, o excesso de MMA e TMA é reciclado ao tanque, e toda a DMA produzida é removida do sistema. Pode-se resumir a estrutura de controle nas seguintes malhas:

1. O fluxo da corrente *RTOT* que sai do tanque é controlado;
2. O nível do tanque é controlado pela *V2* linha de alimentação de metanol, que manipula a corrente *FFM*. Esta malha garante que a quantidade correta de metanol é introduzida ao sistema, de acordo com a variação do seu consumo e da quantidade de produtos formados. Cada mol de MMA consome 1 de metanol, de DMA consome 2, e TMA 3 mols de metanol. A composição de metanol no tanque é de aproximadamente 83% molar. Dessa forma o controle de nível é um bom indicador do inventário de metanol no sistema;
3. A alimentação total de amônia, corrente *ATOT*, é controlada pelo fluxo;
4. O nível no condensador da coluna *CI* é controlado pela válvula *VI*, que manipula a entrada de amônia no processo. Essa malha garante que a quantidade certa de amônia é introduzida ao sistema, de acordo com o seu consumo para a formação dos 3 produtos, MMA, DMA e TMA. Cada mol dos produtos consome um mol de amônia. A composição de amônia no topo da coluna é de 91% molar, portanto o controle de nível pode ser um bom indicador do inventário de amônia no sistema.

FIGURA 6 – FLUXOGRAMA COMPLETA COM AS MALHAS DE CONTROLE



5. Uma mudança na reposição de amônia pela válvula *V1* tem efeito imediato no nível de condensador de *C1*, pois o controle de fluxo da corrente *ATOT* fica logo após o ponto de adição de amônia ao sistema;
6. O nível do vaporizador é controlado por sua carga térmica;
7. A pressão do vaporizador é controlada pela válvula *V4* na linha de saída de vapor;
8. A temperatura de saída do reator é controlada pela carga térmica do reator;
9. A pressão do reator é controlada pela válvula *V5* na linha que alimenta a coluna *C1*;
10. A pressão em todas as colunas é controlada pela remoção de calor no condensador;
11. O nível, na base das colunas *C1*, *C2* e *C4*, é controlado pelo fluxo da retirada de fundo. Na coluna *C3* o nível é controlado pela válvula *V31*, que manipula a água retirada do processo para balancear exatamente a quantidade produzida. Uma grande fração do fundo da *C3* é a água de extração *S*, que alimentada à coluna *C2*. Essa corrente é controlada pela vazão;
12. Pelo fato da temperatura no interior da coluna *C1* não ser um bom indicador da quantidade de amônia que deixa o fundo, assume-se que um analisador de composição de amônia esteja instalado no estágio nº15, onde a concentração é de 4% molar de NH_3 . A carga térmica do refeedor é manipulada para controlar esta composição;
13. A temperatura no interior da coluna *C2* também não é um bom indicador para a pureza da TMA no destilado, portanto esta é controlada manipulando a carga térmica do refeedor;
14. Em *C3* e *C4* a temperatura no interior das colunas é usada para manipular a carga térmica do refeedor. Em *C3* no estágio 19 a temperatura é de 155,6°C e em *C4* no estágio 35 a temperatura é de 55°C;

15. O nível no condensador de *C2* é controlado pela manipulação da *V23* na linha de reciclo de TMA. Em *C4* o nível no canal é controlado pela *V43* que manipula o reciclo de MMA, e na *C3* o nível do condensador é controlado pela *V32* na linha do destilado.

Segundo Luyben (2002), as malhas mais importantes do controle global são as de nº2 e 4, pois elas certificam que o balanço dos componentes reagentes é satisfeito. A malha 2 é responsável pelo controle da quantidade de metanol que alimenta o processo, e a malha 4 repõem a quantidade necessária de amônia para que o equilíbrio seja sempre deslocado para o favorecimento da formação de DMA. O resultado dinâmico esperado deste esquema de controle é que ele realize um controle regulatório básico efetivo da unidade.

4 DESENVOLVIMENTO

4.1 DIMENSIONAMENTO DO PROCESSO EM SIMULADOR

Utilizando o simulador *Aspen Plus* juntamente com dados e informações, contidos de Luyben (2002), foi realizada a reconstrução do fluxograma do processo de produção de metilaminas a partir de metanol e amônia, de acordo com a Figura 7.

FIGURA 7 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE METILAMINA DESENVOLVIDO NO
SIMULADOR *ASPEN PLUS*

propriedades de componentes e misturas, além de novas ferramentas no modo dinâmico. A maior parte das restrições encontradas em versões anteriores, principalmente em relação aos modelos termodinâmicos e respectivos parâmetros já foram superadas na versão 13.

Na reconstrução do fluxograma na versão 13, foram utilizados os mesmos valores do fluxograma original referentes às correntes de alimentação de matérias-primas, dados de processo (temperatura, pressão, composição), e dimensionamento de equipamentos. Posteriormente foram efetuadas modificações para implementação do processo.

4.1.1 Modelos utilizados no simulador *Aspen Plus*

4.1.1.1 Cálculo de propriedades

O modelo termodinâmico utilizado para o cálculo de propriedades das misturas encontradas no processo, e nos equipamentos foi o modelo de Peng-Robinson. Para as colunas de destilação *C2* e *C3* foi também aplicado a regra de mistura de Huron-Vidal MHV2.

4.1.1.2 Tanque e Vaporizador

O tanque realiza o recebimento das correntes de reciclo de MMA e TMA, e alimentação de metanol. O vaporizador recebe as correntes de amônia e a saída do tanque para formar a mistura reativa e vaporizá-la.

O modelo matemático escolhido no simulador *Aspen Plus* para o tanque e o vaporizador é denominado *Flash2*.

Este modelo é utilizado para modelar tanques Flash, evaporadores, tanques de mistura e outros separadores de apenas um estágio. O modelo *Flash2* realiza os cálculos de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido-vapor de acordo como modelo termodinâmico escolhido. Quando especificadas as condições de saída, o modelo

determina as condições térmicas e de fase para mistura de uma ou mais correntes de entrada.

4.1.1.3 Trocador de calor - FEHE

Trocador de calor em fase vapor e contracorrente para o aquecimento da mistura reativa proveniente do vaporizador, e resfriamento simultâneo da corrente de produtos do reator.

O modelo matemático usado no simulador foi o *HeatX*, que é utilizado para sistemas de troca térmica entre duas correntes. Este modelo realiza os cálculos de coeficientes de troca térmica, estimativa de perda de carga para correntes com uma ou duas fases, além de estimativas de calor sensível e coeficientes de filme de condensação. O modelo realiza o cálculo do coeficiente global de troca térmica, da composição e fase das correntes, utilizando o modelo termodinâmico escolhido. Para cálculos rigorosos a geometria deve ser especificada.

4.1.1.4 Reator

No simulador foi usado o modelo *RGibbs*, que calcula o equilíbrio químico em apenas uma fase, ou fase e equilíbrio simultaneamente. Temperatura e pressão, ou pressão e entalpia devem ser especificados. No caso, a reação se dá em fase vapor. O modelo *RGibbs* minimiza a energia livre de Gibbs calculando a concentração do efluente do reator, eliminando a necessidade dos parâmetros cinéticos, diretos e reversos, das reações. O modelo *RGibbs* pode determinar o equilíbrio de fases sem a especificação da reação química. É permitida a presença de qualquer número de fases líquidas. Os cálculos da energia livre de Gibbs e equilíbrio de fases são realizados a partir do modelo termodinâmico escolhido, neste caso como modelo de Peng-Robinson.

4.1.1.5 Colunas de Destilação

Em número de quatro ao todo, são responsáveis pela separação dos produtos provenientes do reator. Para a simulação foi usado o modelo *RadFrac* que consiste de um modelo rigoroso para cálculo de operações multi-estágios de fracionamento líquido-vapor. Essas operações podem ser de destilação simples, absorção, arraste (*stripping*), destilação extrativa e azeotrópica, etc. O modelo permite a manipulação das eficiências dos estágios para aproximação de sistemas reais, dimensionamento de pratos, estágios, avaliações de perfis hidráulicos e térmicos, entre outros. Cálculos de equilíbrio são realizados de acordo com o modelo termodinâmico escolhido.

4.1.2 Reconstrução do fluxograma

Diversos erros foram apresentados pelo fluxograma original durante inúmeras tentativas de simular o arquivo no *Aspen Plus*. Diferenças entre a versão utilizada na construção do fluxograma original a atual e modificações em diversas ferramentas do software são as principais causas dos erros encontrados. Diante desta situação e do grande número de possibilidades para o rastreamento e correções de erros, foi realizada a reconstrução do fluxograma de acordo com a seqüência do processo sugerida por Luyben (2002). A cada dimensionamento de equipamento foi feita a simulação para geração dos dados das correntes de saída do bloco.

A reconstrução do sistema foi iniciada a partir do tanque e vaporizador. Foram consideradas as correntes *ATOT* e 8 para o vaporizador, com seus valores de vazão, temperatura, pressão e composição idênticas à mesma corrente da literatura. O bloco vaporizador foi simulado com as respectivas correntes de saída e entrada.

Tendo sido realizado esse cálculo, foi adicionado o bloco *Tank*. Os valores colocados para a corrente 8 foram excluídos, tornando este o resultado obtido pelo bloco anterior. Nessa segunda simulação as correntes de entrada passam a ser: *ATOT*, *TMAREC*, *FFM*, *MMAREC*, onde as correntes *TMAREC1* e *MMAREC1* possuem os

TABELA 5 – DIMENSIONAMENTO DAS COLUNAS DE DESTILAÇÃO

	Colunas de Destilação			
	C1	C2	C3	C4
Número de estágios	22	42	22	42
D (kmol/h)	1711,8	40,8	140,6	54,4
B (kmol/h)	434,5	1754,5	1613,9	86,2
Razão de Refluxo	2	15	15	15
Estágio de alimentação	11	3/21	11	21
Pressão no Topo (Pa)	$16,5 \times 10^5$	$5,86 \times 10^5$	$5,86 \times 10^5$	$5,86 \times 10^5$
Temperatura no Condensador (°C)	44,4	59,4	49,4	40,5
Temperatura no Refervedor (°C)	97,2	141,1	158,8	60,5
Carga térmica no Condensador (10^6 kJ/h)	-98,7	-15,2	-51,1	-19,6
Carga térmica no Refervedor (10^6 kJ/h)	42,9	11,3	53,4	19,7
Diâmetro (m)	2,74	1,52	2,19	1,52
Dimensões dos tambores de Refluxo e Refervedor – Diâmetro x Altura (m)				
Tambor de refluxo	2,74x5,49	2,13x4,26	2,43x4,87	1,52x3,04
Tambor da base	2,43x4,87	1,83x3,65	2,13x4,26	2,13x4,26

FONTE: LUYBEN, W. (2002)

A coluna de recuperação de amônia, *C1* possui 22 estágios teóricos e alimentação no estágio 11, do tipo “sobre o estágio”. O produto destilado é o excesso de amônia, que é reciclado de volta ao vaporizador. A coluna opera a $16,5 \times 10^5$ Pa e razão de refluxo igual a 2. O fundo contém pouca amônia, aproximadamente 0,09 % molar. O destilado contém considerável quantidade de MMA, 8 % molar, e de TMA, 1,2 % molar. Portanto das 59,42 kmol/h de TMA que deixam o reator, um terço é reciclado nesta corrente de destilado. Dessa forma, parte dos excessos de MMA e TMA podem ser reciclados junto ao excesso de amônia.

A coluna de extração *C2* é alimentada com o produto de fundo da coluna *C1* no estágio 21. A coluna extrativa utiliza água proveniente do fundo da coluna *C3* como agente extrator, que é alimentado no 3º estágio e opera a $5,86 \times 10^5$ Pa. A vazão de destilado é de 40,82 kmol/h com 87 % molar, de pureza em TMA. Segundo Luyben (2002), esta pureza não é o valor real desejado em unidades industriais reais, mas para alcançar esses valores reais seria necessário aumentar o número de estágios, o que deixaria a simulação muito mais lenta. A corrente de destilado é dividida em duas partes: 18,14 kmol/h retirados como produto, e 22,68 kmol/h são reciclados de volta ao tanque de recebimento de metanol na seção de reação do processo.

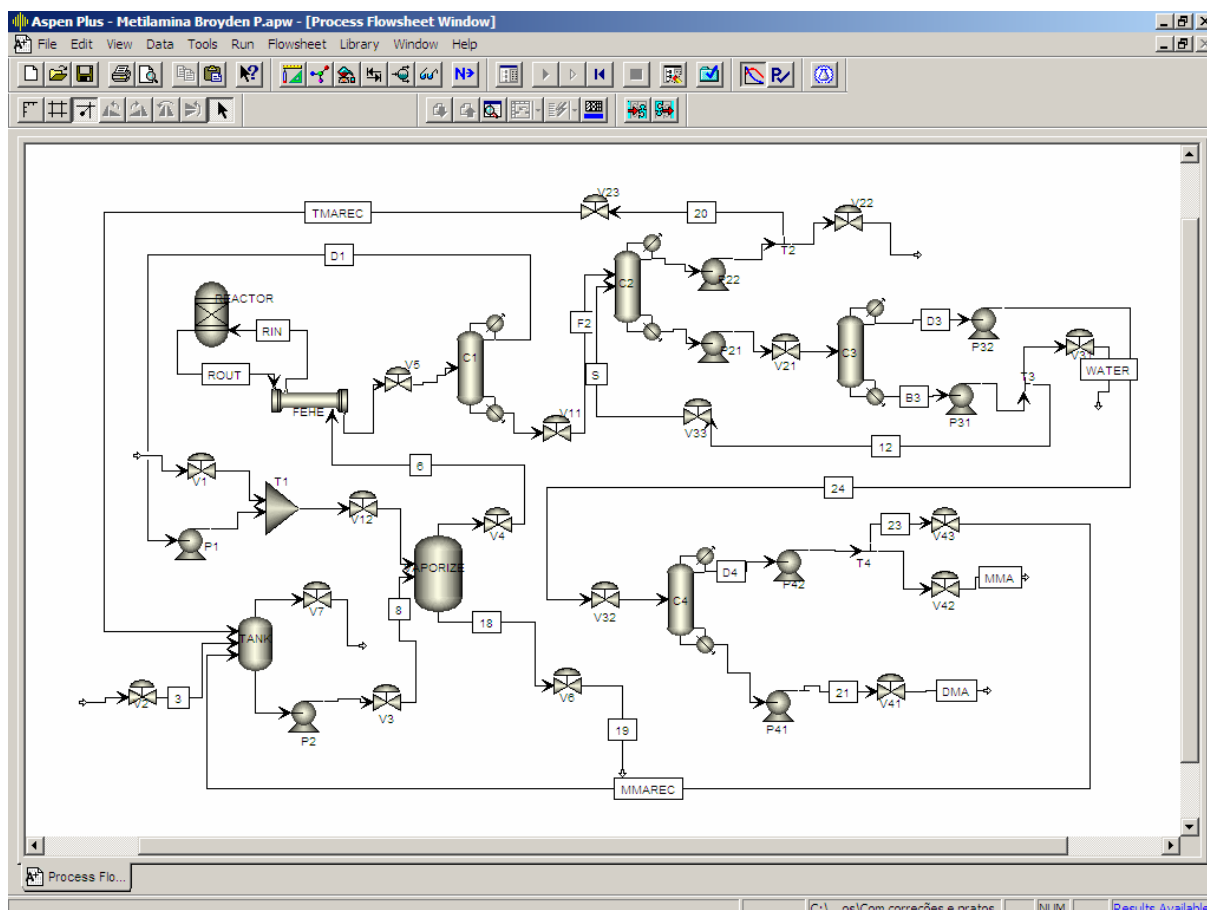
A coluna de recuperação de água *C3* é alimentada pelo produto de fundo da coluna *C2* ao estágio 22. A operação é realizada na pressão da coluna *C2*, e a corrente de fundo é composta praticamente por água pura, aproximadamente 99,5 % molar. Parte desta corrente é utilizada como água de extração na coluna *C2*, e o restante é retirado do processo.

A coluna de produto *C4* é alimentada com o destilado da coluna *C3* no estágio 15. A corrente de alimentação é composta principalmente por MMA e DMA. A coluna opera a $5,86 \times 10^5$ Pa, com razão de refluxo igual a 15. O destilado é composto por aproximadamente 99,3 % molar de MMA, com vazão de 54,43 kmol/h. Esta corrente é dividida em duas partes, sendo uma de produto com 25,67 kmol/h e outra de reciclo ao tanque de recebimento de metanol com 28,76 kmol/h. O produto de fundo da coluna *C4* é composto por 94,5 % de DMA e possui vazão de 86,18 kmol/h, que é totalmente removido como produto principal.

Com o fluxograma completo foram comparados os valores das correntes de reciclo reais desconectadas com as utilizadas como parâmetro de entrada. Os valores dos reciclo reais de *MMAREC*, *TMAREC* e *AREC* resultantes do cálculo da unidade foram substituídos nos valores iniciais, *MMAREC1*, *TMAREC1* e *AREC1* simulando o processo completo novamente. Este procedimento foi repetido inúmeras vezes até que os valores das correntes de reciclo originais e das utilizadas como entrada fossem iguais.

Após atingir convergência, as correntes *AREC1*, *TMAREC1* e *MMAREC1* foram excluídas e os reciclos reais provenientes do processo foram reconectados aos seus locais originais, e o processo foi novamente simulado para a convergência final dos valores. A figura 9 ilustra o fluxograma após seu processo de reconstrução.

FIGURA 9 - FLUXOGRAMA APÓS PROCESSO DE RECONSTRUÇÃO



4.1.2.1 Configuração das Válvulas

No fluxograma são incluídas apenas as válvulas para controle do processo, que foram configuradas de acordo com dados iniciais de forma conferir maior robustez ao processo. Para isso foi realizada a análise de fases das correntes de material, e partir de seus resultados foram definidas válvulas: “somente líquido”, e “somente vapor”. Essa determinação reduz a presença desnecessária de correntes bifásicas, uma vez que sua

presença pode ser resultado de pequenas imprecisões de cálculo durante os processos de iteração numérica.

Foram configuradas como somente fase vapor as válvulas das correntes de topo do tanque de mistura, saída do vaporizador, e entrada na coluna de destilação *C1*. As demais operam com somente fase líquida.

As válvulas de entrada das colunas de destilação *C1*, *C2*, *C3* e *C4* tiveram suas pressões de saída alteradas em função da pressão dos estágios de alimentação. Os valores de referência se apresentaram diferentes aos de cada estágio de alimentação.

4.2 AVALIAÇÃO DE CONVERGÊNCIA

Depois de reconstruir o processo é necessário reiniciar a seqüência de cálculo, pois durante a construção dos blocos do processo podem ter sido gerados erros e valores residuais. Para realização dos cálculos e convergência em cada simulação, o software *Aspen Plus* utiliza os resultados da simulação anterior como valores iniciais para a próxima iteração numérica. Caso ocorra algum erro durante este processo seqüencial de cálculo, erros e valores residuais podem ter sido usados em cálculos, gerando resultados finais imprecisos.

Para evitar que esses possíveis erros tenham influenciado nos resultados finais do processo, todos os valores, exceto as correntes de alimentação de reagentes novos, foram apagados, ou seja, o fluxograma completo passa a ter apenas os dados de equipamentos e correntes de alimentação de matéria-prima.

Pode se chamar este procedimento de simulação de partida, pois a seqüência escolhida e inclusão de equipamentos foram idealizadas a partir do provável procedimento real de partida da unidade produtiva.

Algumas observações devem ser realizadas antes da execução deste procedimento:

- O reator de equilíbrio trabalha com excesso de amônia para conversão total do metanol;
- As correntes *FFM* e *FFA* de matéria-prima correspondem apenas às quantidades de reposição no processo, pois parte já estaria presente nas correntes de reciclo. Durante o procedimento de partida as quantidades de amônia e metanol não são estequiométricas, resultando inicialmente na reação parcial para a formação de metilaminas. O excesso de amônia necessário é obtido a partir do acúmulo e reciclo da mesma no processo, e a quantidade alimentada na corrente *FFA* é apenas a quantidade de metanol reagido no estágio estacionário;
- Devido à reação parcial no início deste procedimento e baixas vazões pela ausência dos reciclos, pode ocorrer a formação de duas fases no interior no trocador de calor *FEHE*;
- Como o reator é de equilíbrio, são usados reciclos de TMA e MMA para aumentar sua concentração no reator e conseqüentemente deslocar o equilíbrio para a formação de DMA, pois este apresenta maior demanda e valor de mercado que os outros dois produtos. Os reciclos saem de locais distintos e relativamente distantes do reator, alterando gradativamente as composições e condições de operação do processo. Devido a situação reciclo-reator-separação-reciclo como ciclo contínuo e dinâmico, deve-se considerar a possibilidade do efeito bola de neve. Este fator pode contribuir para dificultar a convergência em função do método numérico disponível.

Considerando estas observações, iniciou-se o teste de convergência com o fluxograma completo para avaliar a resposta do simulador. Inicialmente todos os blocos do *Aspen Plus* foram desativados, ou seja, eles permanecem no fluxograma, mas não fazem parte dos cálculos da simulação. A desativação dos blocos é realizada de acordo com as figuras 10 e 11.

FIGURA 10 – DESATIVAÇÃO DE BLOCOS

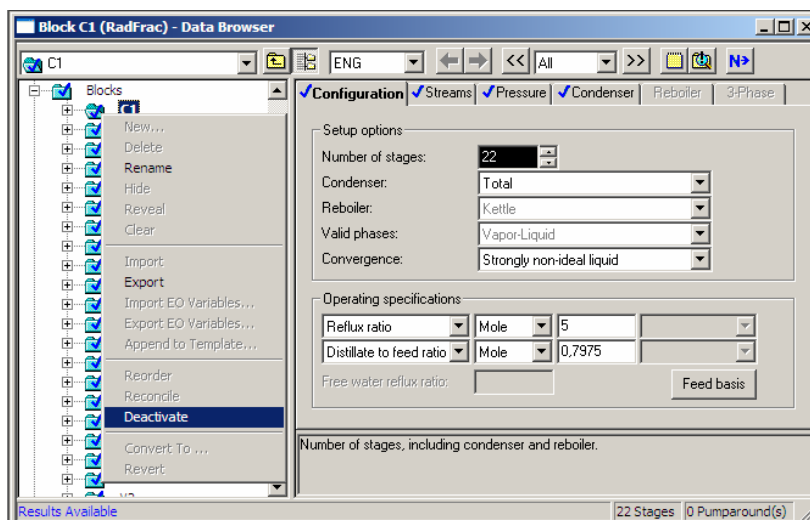
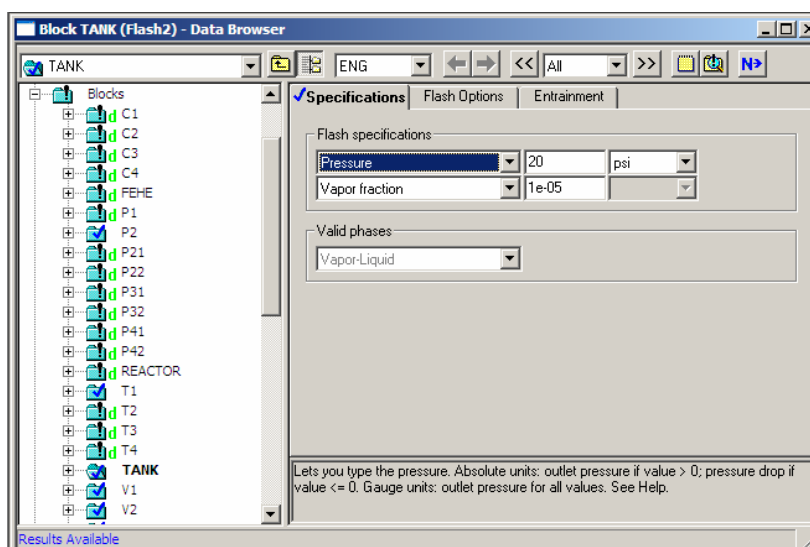


FIGURA 11 - INDICAÇÃO DOS BLOCOS DESATIVADOS

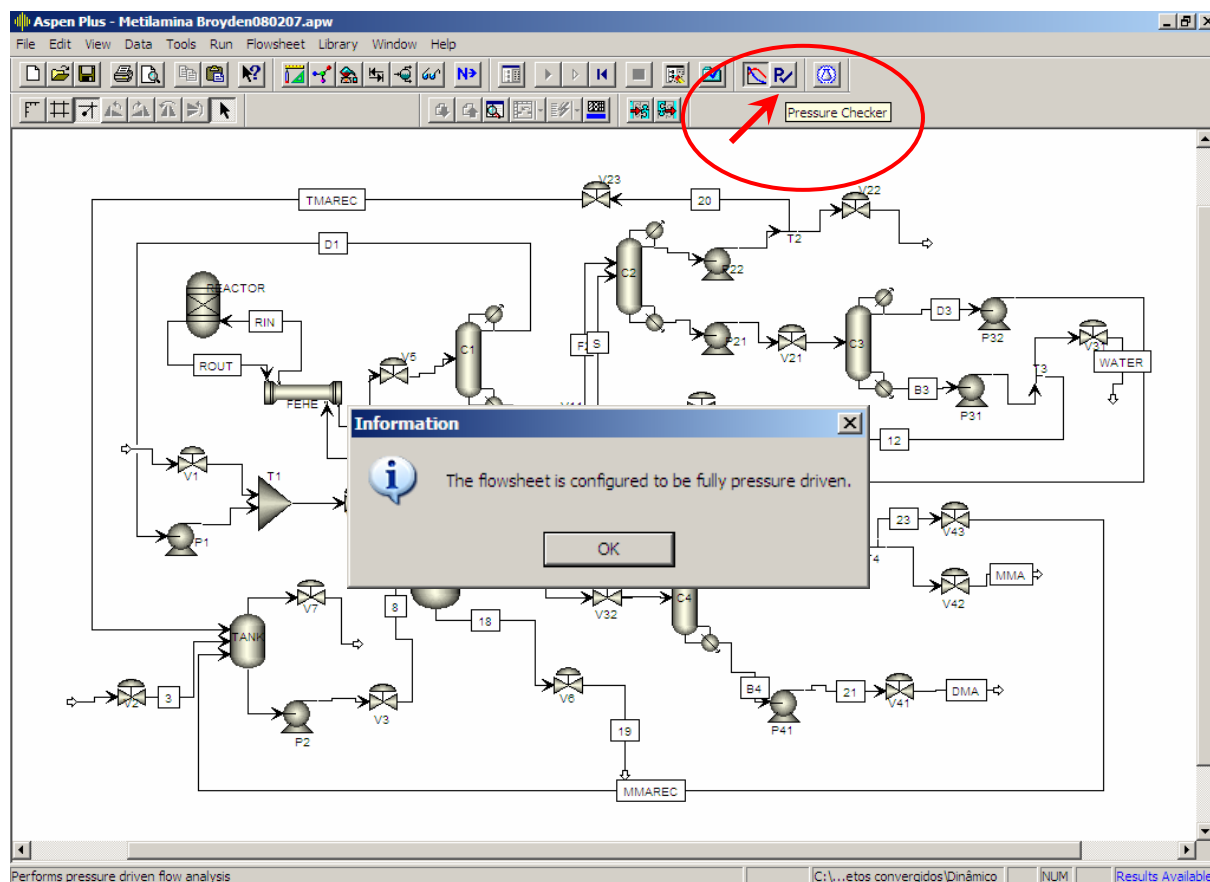


A letra “d” em verde ao lado esquerdo das rotulações dos blocos indica quais foram desativados e a marcação “√” em azul, os que estão ativos. Utilizando esse recurso foram considerados os seguintes blocos:

- 1º. Bloco: são ativados os blocos *V1, V2, V3, V6, V7, V12, T1, P2, VAPORIZE, TANK*;
- 2º. Bloco: adicionar ao 1º. Bloco: *V4, FEHE, REACTOR*;
- 3º. Bloco: *V5, C1*. Onde as saídas da coluna permanecem fechadas;

- 4º. Bloco: *P1*.
- 5º. Bloco: *V11, C2*;
- 6º. Bloco: *P21, V21, C3*;
- 7º. Bloco: *P31, T3, V33*;
- 8º. Bloco: *P22, T2, V22, V23*;
- 9º. Bloco: *P32, V32, C4*;
- 10º. Bloco: *C3, P31, V31, C4, P41, P42, V41, V42, V43, T4*.

Após este procedimento de reinicialização, o arquivo do processo estacionário do *Aspen Plus* foi revisado em relação à pressão *Pressure Check*. No caso de todos os equipamentos estarem corretamente dimensionados e configurados a mensagem junto a figura 12 aparece. No caso de alguma incompatibilidade entre pressões no processo, o *software* abre uma janela com a localização e todas as informações que devem ser corrigidas para que o sistema seja regido pelas diferenças de pressão. Com essa revisão correta, o arquivo encontra-se preparado para ser exportado ao *Aspen Dynamics*.

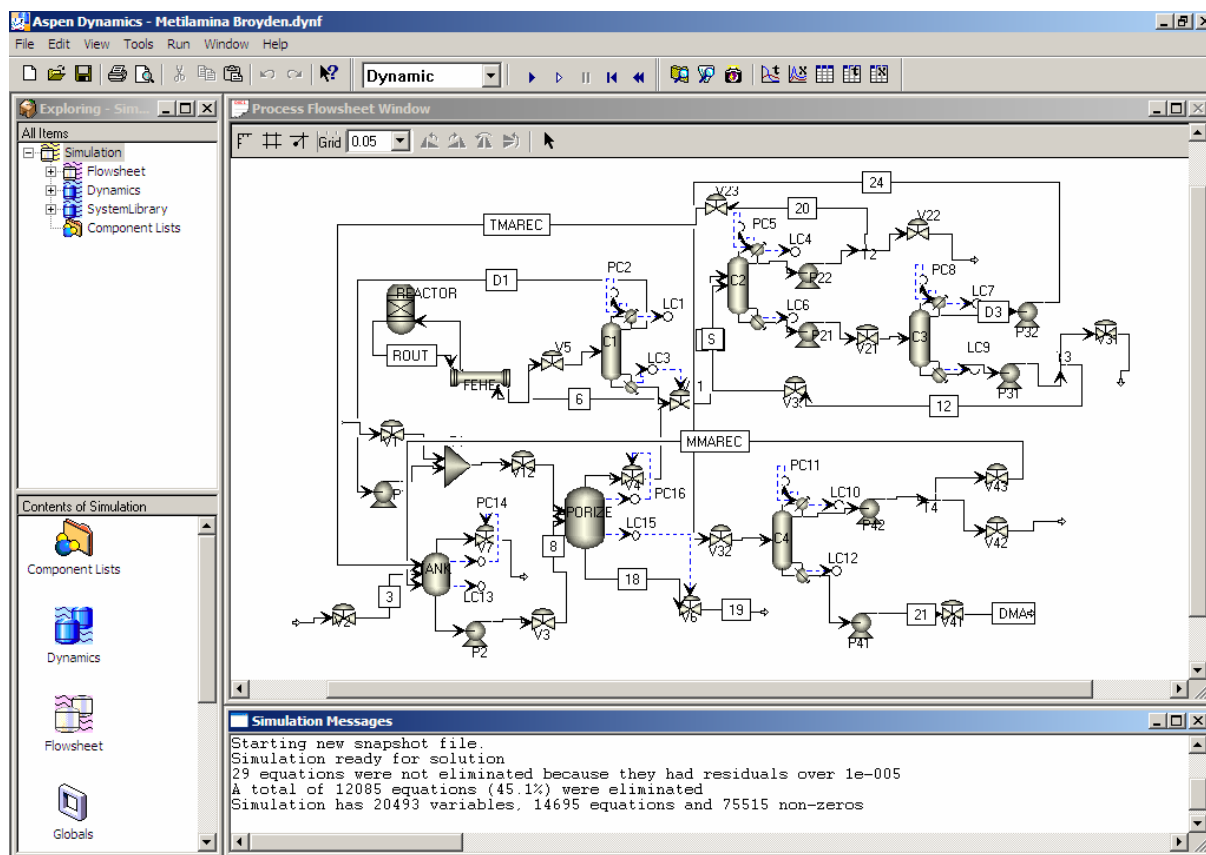
FIGURA 12 – ÍCONE *PRESSURE CHECK*, E MENSAGEM

4.3 MODELO DINÂMICO

Após o procedimento e verificação da compatibilidade de pressão ao longo do fluxograma completo, o arquivo foi transferido para o *Aspen Dynamics* no formato “.*dynf*”, que o configura para ter os fluxos regidos pela diferença de pressão entre pontos.

No *Aspen Dynamics* o arquivo é aberto, e são realizadas sugestões de controle básico pelo próprio programa, como mostra a Figura 13.

FIGURA 13 – CONTROLES AUTOMATICAMENTE INSTALADOS



Com as informações fornecidas por Luyben (2002) foram implantadas as malhas de controle. Apresentadas na Figura 14.

As malhas de controle foram organizadas com seus valores de variável de processo, referência, saída do controlador e em uma tela, apresentadas nas figuras 15 e 16.

FIGURA 141 – MALHAS DO SISTEMA DE CONTROLE GLOBAL

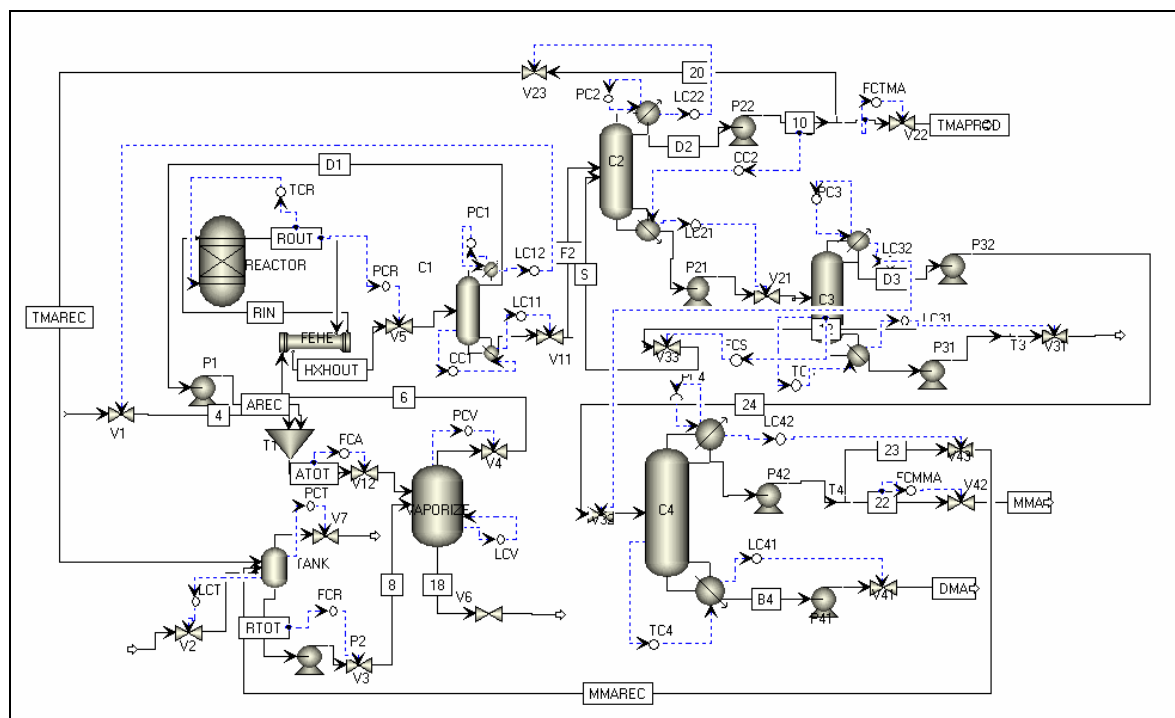
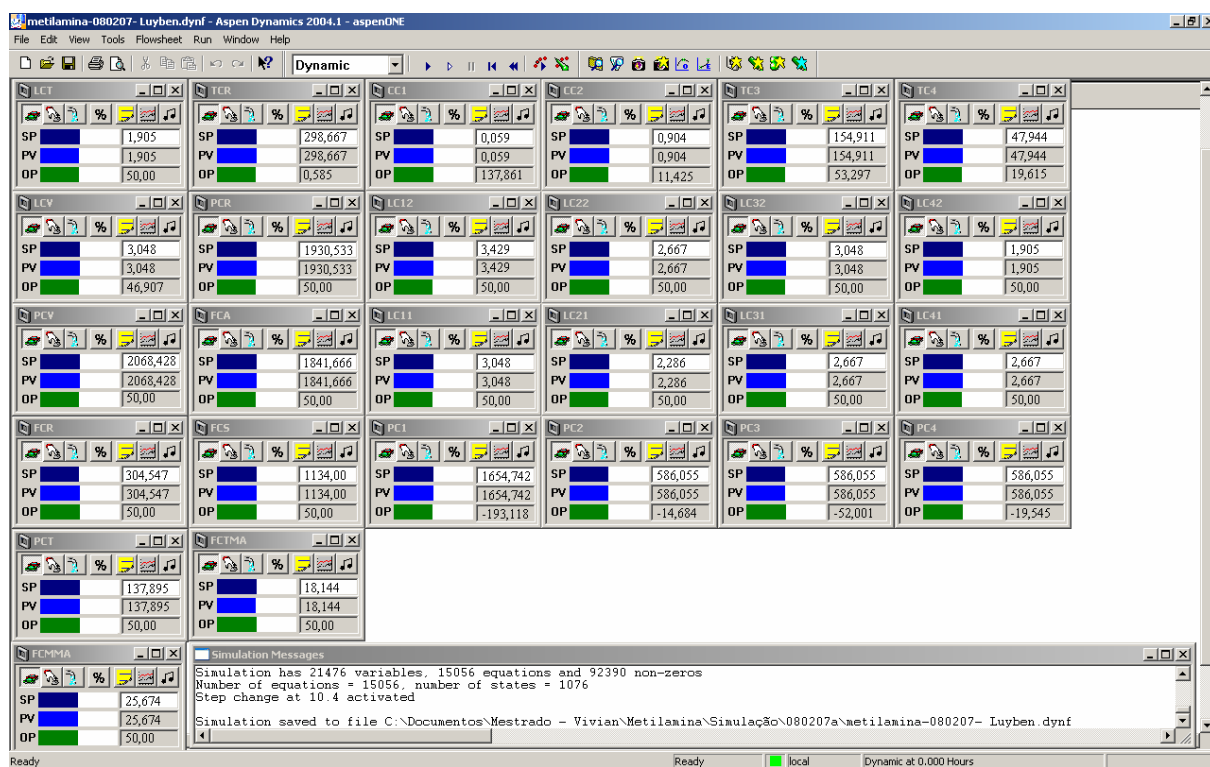
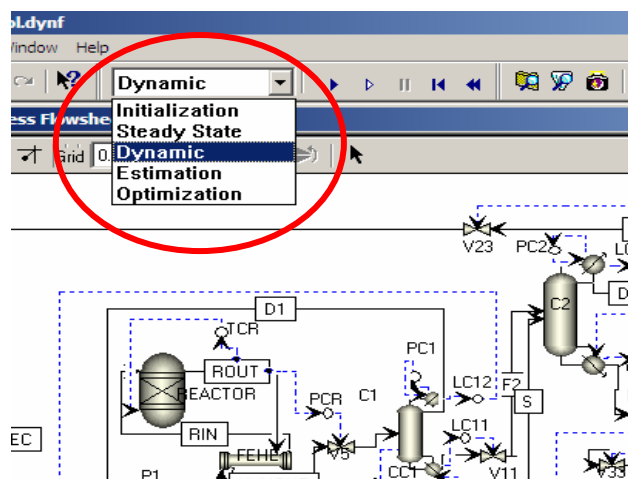


FIGURA 15 – TELA COM CONTROLADORES



Através dos modos de simulação apresentados na figura 16, pode-se seleccionar as diferentes opções para simulação.

FIGURA 162 – MODOS DE SIMULAÇÃO

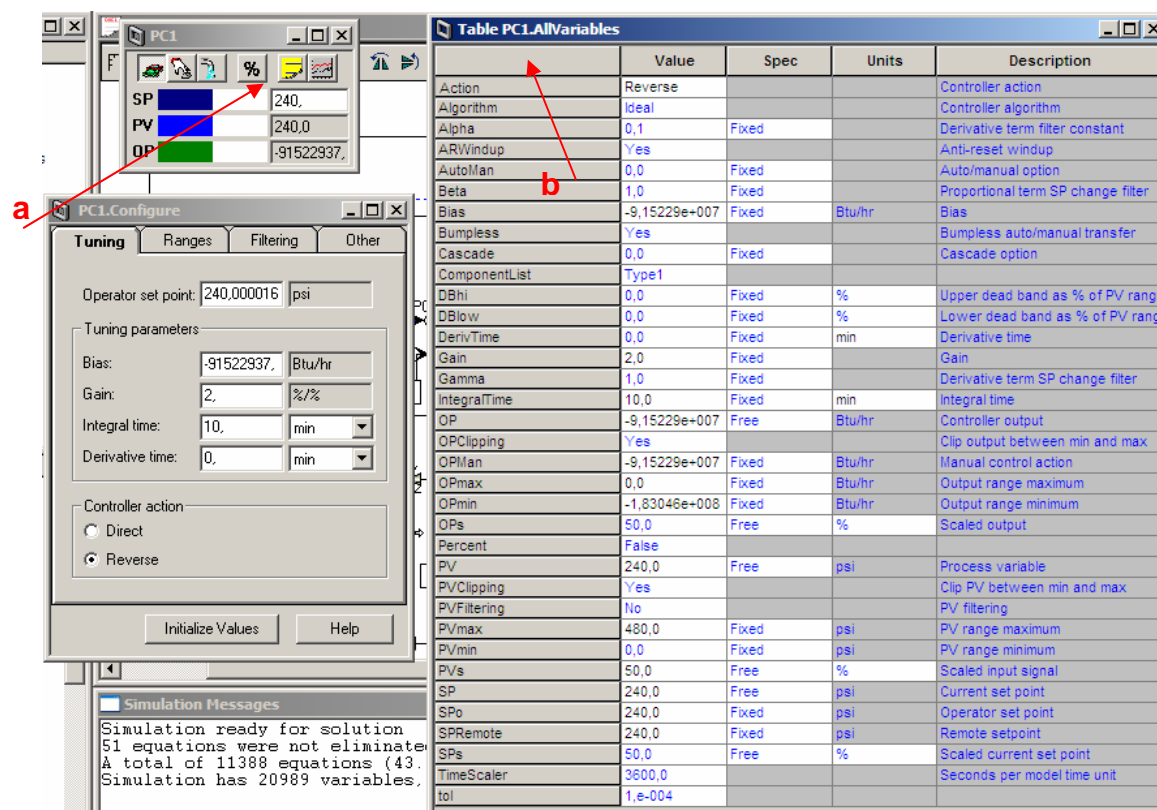


A “Inicialização” faz uma atualização dos valores das variáveis do estado estacionário. O “Estacionário” simula o processo em modo estacionário, como próprio nome já indica. O modo “Dinâmico” simula em modo dinâmico, e as demais opções não foram exploradas neste trabalho.

4.3.1 Ajuste dos Controladores

O ajuste dos controladores pode ser realizado pela inicialização automática dos valores na janela do controlador, ou pela configuração completa do controlador, conforme mostrado a seguir.

FIGURA 17 – CONFIGURAÇÃO DOS CONTROLADORES



NOTA: As letras “a” e “b” indicam a “Janela do Controlador” e “Configuração Completa” respectivamente.

4.3.1.1 Ajuste Inicial

Conforme Luyben (2002), todas as malhas de controle de pressão foram sintonizadas com $K_c=2$ e $\tau_i=10$ minutos. Os controladores de nível são proporcionais com $K_c=2$. Os de fluxo têm $K_c=0,2$, $\tau_i=0,1$ e $0,1$ minuto de filtro para redução de ruído. As malhas de temperatura e composição, não foram sintonizadas com tempo morto, devido a dificuldades de cálculo encontradas durante a simulação dinâmica. Para estes dois tipos de controladores foi utilizada uma sintonia empírica com $K_c=1$ e $\tau_i=20$ minutos.

Levando em conta as características e peculiaridades dos controladores de processos complexos, e carência de informação quanto a determinação das constantes para o ajuste dos controladores, esses números foram considerados como valores

médios. Os controladores sintonizados desta forma nem sempre apresentam desempenho estável ou possuem dinâmica compatível com o processo.

Após a configuração das malhas de controle foi realizada a simulação do processo em modo dinâmico, para posteriormente efetuar os testes de estabilidade e desempenho do sistema de Controle Global. Devido a ausência de resultados reais, os valores obtidos a partir desta simulação serão utilizados como valores de referência.

4.3.1.2 Ajuste de Ziegler-Nichols

Para comparação do desempenho do ajuste inicial, o sistema de controle foi também ajustado de acordo com método de Ziegler-Nichols. Para isso foi utilizada ferramenta de sintonia automática do aplicativo *Aspen Dynamics*, o módulo *autotuning*, que avalia automaticamente a resposta de um controlador em malha aberta quando submetido a um degrau. A intensidade do degrau pode ser modulada e o teste se encerra quando a variável perturbada é novamente estabilizada.

Antes de iniciar o teste, cada equipamento é simulado em modo estacionário e, logo em seguida, em modo dinâmico sem perturbação por uma hora. O controlador a ser ajustado é configurado para a intensidade do degrau a ser aplicado, e é dado início ao teste de auto-ajuste.

O tempo de simulação variou de acordo com cada malha, pois para algumas malhas a estabilização foi rápida e para outras foi difícil determinar um ponto de estabilização. Foi realizada a sintonia das malhas de cada operação unitária em separado. Os valores obtidos foram implementados nos controladores para avaliação do desempenho das malhas de cada equipamento em questão. Caso o resultado não fosse satisfatório, o teste de auto-ajuste era repetido até que valores adequados fossem encontrados.

Desta forma, não foram atendidas todas as malhas conforme especificado pelo Controle Global. A principal modificação foi realizada na malha de reciclo de amônia, que passa a controlar o nível do tambor de refluxo pela manipulação da válvula *VPI*.

Os valores ajustados para as malhas de controle foram implementados no processo completo para análise e avaliação de desempenho, e comparação com o sistema ajustado inicialmente de forma empírica.

4.3.1.3 Métodos Numéricos

Para as simulações do processo de produção no aplicativo *Aspen Dynamics* foram utilizados os métodos de Newton para equações não lineares e de Gear no algoritmo de integração. A tolerância para a convergência nas iterações foi configurada para o valor de 10^{-5} , e o tempo discreto de 0,001 horas.

5 RESULTADOS

5.1 VALIDAÇÃO DO FLUXOGRAMA DE PROCESSO

Os resultados obtidos pela simulação do fluxograma de processo reconstruído e convergido foram comparados aos valores encontrados na literatura (LUYBEN, 2002). Devido ao grande volume de resultados disponíveis, os valores relativos às correntes de entrada e saída do reator, correntes de reciclo e de produtos finais estão dispostos nas tabelas 6, 7 e 8. Esses parâmetros são suficientes para a validação do novo fluxograma, pois representam as condições de equilíbrio para formação de produtos e especificações dos produtos finais.

TABELA 6 – CORRENTES DO REATOR

CORRENTES DO REATOR						
	LUYBEN	Simulação	Diferença	LUYBEN	Simulação	Diferença
Correntes	RIN			ROUT		
Temperatura (°C)	227,78	227,78	0,00	298,89	298,89	0,00
Pressão (Pa)	1965006,60	1965006,60	0,00	1930532,80	1930532,80	0,00
Fração molar de vapor	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00	0,00
Fluxo molar (kmol/h)	2146,59	2146,59	0,00	2146,59	2146,59	0,00
Fluxo mássico (kg/h)	44487,40	44487,41	0,01	44487,40	44487,41	0,01
Fluxo molar (kmol/h)						
NH ₃	1683,33	1683,33	0,00	1553,33	1553,33	0,00
MEOH	253,12	253,13	0,00	0,63	0,63	0,00
MMA	164,26	164,26	0,00	191,21	191,21	0,00
DMA	4,72	4,72	0,00	88,33	88,33	0,00
TMA	40,22	40,22	0,00	59,66	59,66	0,00
ÁGUA	0,93	0,93	0,00	253,43	253,43	0,00
Fração Molar						
NH ₃	0,784	0,784	0,000	0,724	0,724	0,000
MEOH	0,117	0,118	0,001	0,000	0,000	0,000
MMA	0,077	0,077	0,001	0,089	0,089	0,000
DMA	0,002	0,002	0,000	0,041	0,041	0,000
TMA	0,019	0,019	0,000	0,028	0,028	0,000
ÁGUA	0,000	0,000	0,000	0,118	0,118	0,000

TABELA 7 – CORRENTES DE RECICLO

CORRENTES DE RECICLO									
	LUYBEN	Simulação	Diferença	LUYBEN	Simulação	Diferença	LUYBEN	Simulação	Diferença
Correntes	AREC			MMAREC			TMAREC		
Temperatura (°C)	44,89	44,94	0,05	31,87	41,05	9,18	52,92	53,17	0,25
Pressão (Pa)	2275270,80	2275270,80	0,00	137895,20	137895,20	0,00	137895,20	137895,20	0,00
Fração molar de vapor	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	-0,17	0,24	0,00	-0,24
Fluxo molar (kmol/h)	1711,89	1711,89	0,00	28,76	28,76	0,00	22,68	22,68	0,00
Fluxo mássico (kg/h)	31996,18	31996,20	0,02	898,87	898,87	0,00	1265,82	1265,83	0,00
Fluxo molar (kmol/h)									
NH ₃	1552,94	1552,94	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	0,21	0,00
MEOH	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,00
MMA	135,60	135,60	0,00	28,55	28,55	0,00	0,11	0,11	0,00
DMA	3,03	3,03	0,00	0,01	0,01	0,00	1,68	1,68	0,00
TMA	20,31	20,31	0,00	0,20	0,20	0,00	19,71	19,71	0,00
ÁGUA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,93	0,93	0,00
Fração Molar									
NH ₃	0,907	0,907	0,000	0,000	0,000	0,000	0,009	0,009	0,000
MEOH	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000
MMA	0,079	0,079	0,000	0,993	0,993	0,000	0,005	0,005	0,000
DMA	0,002	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,074	0,074	0,000
TMA	0,011	0,012	0,001	0,007	0,007	0,000	0,869	0,869	0,000
ÁGUA	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,041	0,041	0,000

TABELA 8 – CORRENTES DE PRODUTO FINAL

CORRENTES DE PRODUTO FINAL									
	LUYBEN	Simulação	Diferença	LUYBEN	Simulação	Diferença	LUYBEN	Simulação	Diferença
Correntes	MMA			DMA			TMAPROD		
Temperatura (°C)	34,55	41,00	6,45	67,72	60,72	-7,00	51,58	53,17	1,59
Pressão (Pa)	482633,20	482633,20	0,00	172369,00	172369,00	0,00	482633,20	482633,20	0,00
Fração molar de vapor	0,03	0,00	-0,03	0,20	0,00	-0,20	0,01	0,00	-0,01
Fluxo molar (kmol/h)	25,67	25,67	0,00	86,18	86,18	0,00	18,14	18,14	0,00
Fluxo mássico (kg/h)	802,46	802,46	0,00	3917,24	3917,23	-0,01	1012,66	1012,66	0,00
Fluxo molar (kmol/h)									
NH ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,17	0,00
MEOH	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00
MMA	25,49	25,49	0,00	1,23	1,23	0,00	0,09	0,09	0,00
DMA	0,01	0,01	0,00	81,46	81,46	0,00	1,35	1,35	0,00
TMA	0,18	0,18	0,00	3,49	3,49	0,00	15,77	15,77	0,00
ÁGUA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,75	0,75	0,00
Fração Molar									
NH ₃	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,009	0,009	0,000
MEOH	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000
MMA	0,993	0,993	0,000	0,014	0,014	0,000	0,005	0,005	0,000
DMA	0,000	0,000	0,000	0,945	0,945	0,000	0,074	0,074	0,000
TMA	0,007	0,007	0,000	0,040	0,041	0,001	0,869	0,869	0,000
ÁGUA	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,041	0,041	0,000

Analisando as tabelas 6, 7 e 8 notam-se diferenças principalmente nas temperaturas das correntes de reciclo de MMA e TMA, e correntes de produto final. Estas variações podem ser atribuídas à atualização de parâmetros do modelo termodinâmico *PRMHV2*, aplicado nas colunas *C2* e *C3*, na versão atual do aplicativo. Isso pode ser confirmado analisando as correntes do reator e reciclo de amônia proveniente da coluna *C1*, que utilizam o modelo de Peng-Robinson e não apresentaram nenhuma mudança significativa. A coluna *C4* também utiliza o mesmo modelo termodinâmico do reator, mas recebe a corrente de topo da coluna *C3* e opera com o modelo *PRMHV2*. Portanto a temperatura da alimentação de *C4* já está alterada em relação aos valores de referência.

Demais diferenças entre os valores podem ser atribuídas a imprecisões de cálculos durante a simulação. Pode-se, portanto, considerar o fluxograma reconstruído validado, pois atende as condições de equilíbrio e especificações dos produtos finais.

5.2 MODIFICAÇÕES NO PROCESSO

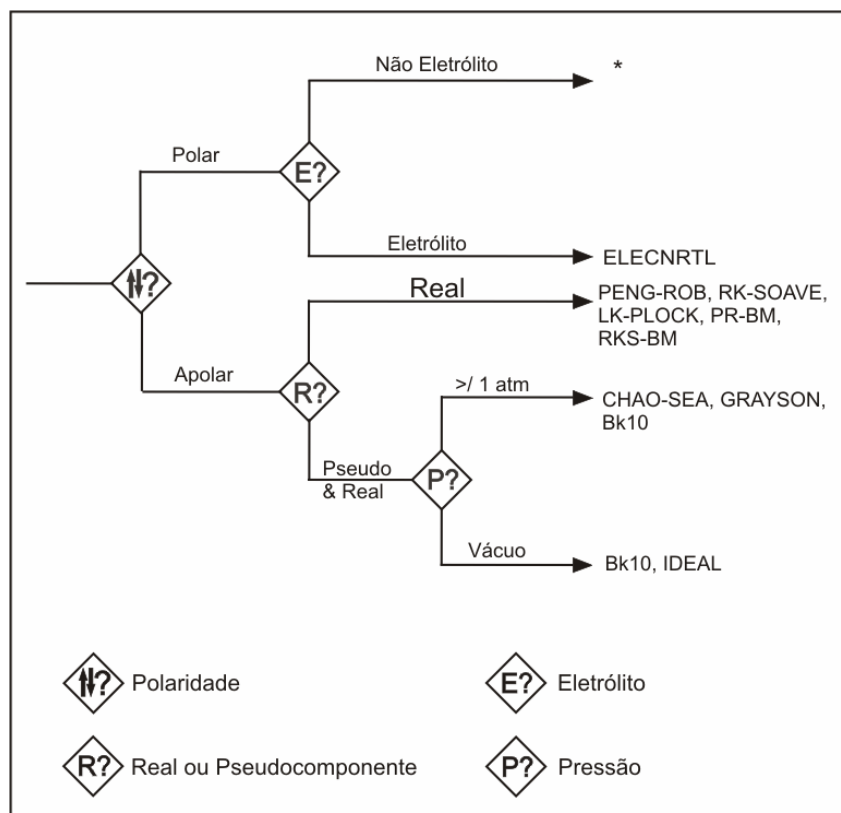
5.2.1 Modelo termodinâmico

A determinação do modelo termodinâmico apropriado é um dos fatores mais importantes para a modelagem de um processo, pois a partir deste são realizados todos os cálculos de propriedades de misturas, condições de equilíbrio, dimensionamento e operação dos equipamentos. A escolha do modelo que atende as características dos componentes químicos e condições operacionais no simulador *Aspen Plus* é realizada em função destas características em conjunto com a disponibilidade de parâmetros de interação, ou possibilidade de estimar os mesmos.

Avaliando o processo de produção de metilaminas validado, podem-se resumir como principais características: componentes polares, pressões operacionais acima de 10^6 Pa e operação do reator de equilíbrio em fase vapor.

Unindo estas informações às recomendações do simulador foi seguida a rota para determinação do modelo termodinâmico para o cálculo de propriedades mais adequado. Esta rota pode ser ilustrada nas Figuras 18 e 19.

FIGURA 18 - ROTA PARA DETERMINAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO



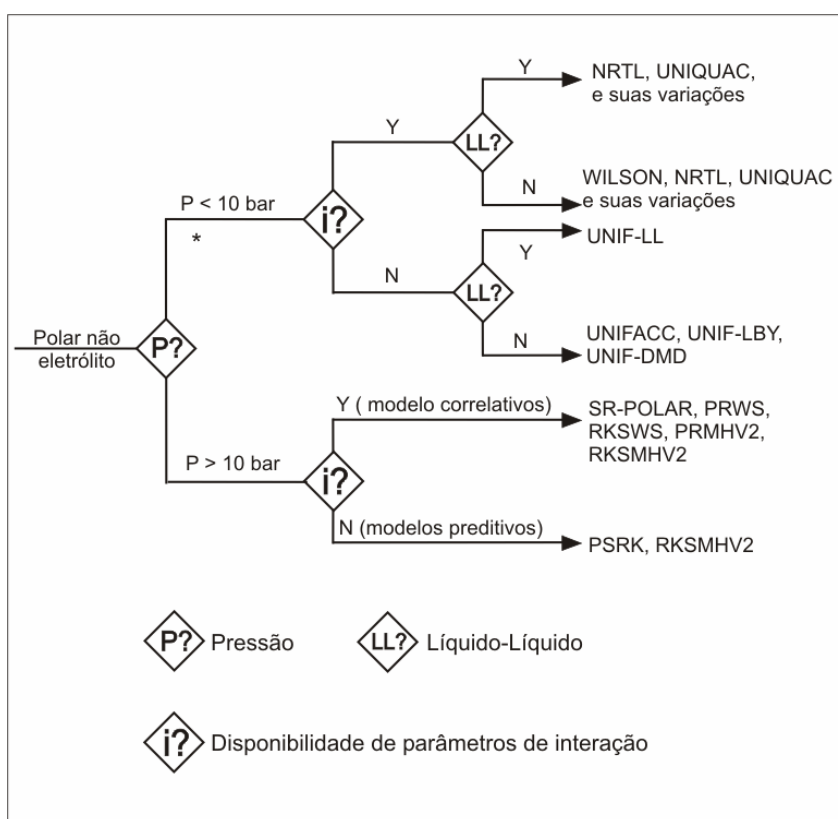
FONTE: *ASPENPLUS* VERSÃO 13, 2004. DOCUMENTAÇÃO.

Sendo compostos polares e não eletrólitos, o próximo parâmetro de decisão é a pressão do sistema. Para valores de pressão abaixo de 10^6 Pa e tendo disponibilidade dos parâmetros de interação podem ser usados os modelos *NRTL*, *UNIQUAC* e Wilson. Se não houver todos os parâmetros é indicado o uso de *UNIFAC*.

Para pressões acima de 10^6 Pa podem ser usados modelos correlativos, com disponibilidade de parâmetros, Peng-Robinson com a regra de Huron-Vidal, Redlich-Kwong-Soave com a regra de Huron-Vidal, Peng-Robinson com Wong Sandler, Redlich-Kwong-Soave com Wong Sandler, SR-Polar. Se não existirem todos os

parâmetros são necessários os modelos preditivos de Redlich-Kwong-Soave ou RKSMHV2.

FIGURA 19 - ROTA PARA DETERMINAÇÃO DO MODELO TERMODINAMICO



FONTE: *ASPENPLUS* VERSÃO 13, 2004. DOCUMENTAÇÃO.

De acordo com a análise dos diagramas para determinação do modelo termodinâmico mais adequado e avaliação da disponibilidade de parâmetros de interação, estendeu-se a aplicação do modelo PRMHV2 para todo o fluxograma.

Novos valores são obtidos para o processo, e comparados com os anteriores de acordo com Tabela 9.

TABELA 9 – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DAS CORRENTES DO REATOR

CORRENTES DO REATOR						
	Validação	PRMHV2	Diferença	Validação	PRMHV2	Diferença
Correntes	RIN			ROUT		
Temperatura (°C)	227,78	227,78	0,00%	298,89	298,89	0,00%
Pressão (Pa)	1965006,60	1965006,60	0,00%	1930532,80	1930532,80	0,00%
Fração molar de vapor	1,00	1,00	0,00%	1,00	1,00	0,00%
Fluxo molar (kmol/h)	2146,59	2146,59	0,00%	2146,59	2146,59	0,00%
Fluxo mássico (kg/h)	44487,41	43419,27	-2,40%	44487,41	43419,27	-2,40%
Fluxo molar (kmol/h)						
NH ₃	1683,33	1720,58	2,21%	1553,33	1590,90	2,42%
MEOH	253,13	253,12	0,00%	0,63	0,58	-8,21%
MMA	164,26	148,67	-9,49%	191,21	179,53	-6,11%
DMA	4,72	0,99	-79,07%	88,33	75,76	-14,24%
TMA	40,22	22,53	-43,98%	59,66	46,58	-21,93%
ÁGUA	0,93	0,71	-23,89%	253,43	253,25	-0,07%
Fração Molar						
NH ₃	0,784	0,802	2,30%	0,724	0,741	2,35%
MEOH	0,118	0,118	0,00%	0,000	0,000	-
MMA	0,077	0,069	-10,39%	0,089	0,084	-5,62%
DMA	0,002	0,000	-100,00%	0,041	0,035	-14,63%
TMA	0,019	0,010	-47,37%	0,028	0,022	-21,43%
ÁGUA	0,000	0,000	-	0,118	0,118	0,00%

Analisando os resultados da tabela 9, notam-se algumas alterações de valores nas correntes obtidas a partir da aplicação do modelo PRMHV2. Os fluxos molares totais permanecem idênticos, mas algumas concentrações se apresentam diferentes.

No reator a temperatura da corrente de entrada, RIN, é ligeiramente maior, a concentração de amônia na mistura reativa é 2,21% maior, e a quantidade de metilaminas provenientes dos ciclos é menor. Praticamente não há presença de DMA, a quantidade de TMA é aproximadamente metade da simulação anterior na corrente de entrada do reator.

A corrente de saída do reator, ROUT, também têm características diferentes quando comparada aos resultados obtidos na validação. O excesso de amônia também permanece superior, há maior consumo de metanol pelas reações, e para a mesma temperatura de operação do reator, as quantidades produzidas de metilaminas se apresentam modificadas. O reator com o modelo PRMHV2 produz 14,5% mais MMA, 10,5% menos DMA, e 23,68% mais TMA do que com o modelo de Peng-Robinson.

As proporções entre os três produtos principais na saída do reator também difere das resultantes do modelo aplicado na validação. A tabela 10 ilustra as frações molares de saída do reator para os modelos de Peng-Robinson e PRMHV2.

TABELA 10 – COMPARAÇÃO DAS FRAÇÕES MOLARES SAÍDA DO REATOR

FRAÇÃO MOLAR DE METILAMINAS NA SAÍDA DO REATOR		
Componentes	Validação	PRMHV2
MMA	0,564	0,596
DMA	0,259	0,248
TMA	0,177	0,156
TOTAL	1,000	1,000

Analisando a Tabela 10 observa-se que nestas condições o equilíbrio para formação de metilaminas é mais deslocado para a formação de MMA. Essa alteração pode afetar as especificações dos produtos da coluna de destilação C4, que realiza a separação de MMA no topo e DMA no fundo nas mesmas condições operacionais da validação.

TABELA 11 - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DAS CORRENTES DE RECICLO

CORRENTES DE RECICLO									
	Validação	PRMHV2	Diferença	Validação	PRMHV2	Diferença	Validação	PRMHV2	Diferença
Correntes	AREC			MMAREC			TMAREC		
Temperatura (oC)	44,94	54,11	20,40%	41,05	40,61	-1,07%	53,17	59,17	11,28%
Pressão (Pa)	2275270,80	2275270,80	0,00%	137895,20	137895,20	0,00%	137895,20	137895,20	0,00%
Fração molar de vapor	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-
Fluxo molar (kmol/h)	1711,89	1711,89	0,00%	28,76	28,76	0,00%	22,68	22,68	0,00%
Fluxo mássico (kg/h)	31996,20	30877,60	-3,50%	898,87	946,33	5,28%	1265,83	1268,80	0,23%
Fluxo molar (kmol/h)									
NH3	1552,94	1589,78	2,37%	0,00	0,00	-	0,21	0,62	191,93%
MEOH	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,03	0,02	-32,84%
MMA	135,60	121,74	-10,22%	28,55	26,86	-5,91%	0,11	0,08	-29,22%
DMA	3,03	0,01	-99,66%	0,01	0,00	-81,25%	1,68	0,98	-41,94%
TMA	20,31	0,36	-98,20%	0,20	1,89	849,32%	19,71	20,27	2,85%
WATER	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,93	0,71	-23,84%
Fração Molar									
NH3	0,907	0,929	2,43%	0,000	0,000	-	0,009	0,027	200,00%
MEOH	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-	0,001	0,001	0,00%
MMA	0,079	0,071	-10,13%	0,993	0,934	-5,94%	0,005	0,003	-40,00%
DMA	0,002	0,000	-100,00%	0,000	0,000	-	0,074	0,043	-41,89%
TMA	0,012	0,000	-100,00%	0,007	0,066	842,86%	0,869	0,894	2,88%
WATER	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-	0,041	0,031	-24,39%

TABELA 12 - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DAS CORRENTES DE PRODUTOS FINAIS

CORRENTES DE PRODUTO FINAL									
	Validação	PRMHV2	Diferença	Validação	PRMHV2	Diferença	Validação	PRMHV2	Diferença
Correntes	MMA			DMA			TMAPROD		
Temperatura (°C)	41,00	40,61	-0,95%	60,72	58,17	-4,20%	53,17	59,17	11,28%
Pressão (Pa)	482633,20	482633,20	0,00%	172369,00	172369,00	0,00%	482633,20	482633,20	0,00%
Fração molar de vapor	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-
Fluxo molar (kmol/h)	25,67	25,67	0,00%	86,18	86,18	0,00%	18,14	18,14	0,00%
Fluxo mássico (kg/h)	802,46	844,84	5,28%	3917,23	3877,29	-1,02%	1012,66	1015,04	0,23%
Fluxo molar (kmol/h)									
NH ₃	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,17	0,50	192,55%
MEOH	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,02	0,02	-32,08%
MMA	25,49	23,98	-5,92%	1,23	6,72	445,16%	0,09	0,06	-29,74%
DMA	0,01	0,00	-78,57%	81,46	73,32	-9,99%	1,35	0,78	-41,95%
TMA	0,18	1,69	848,85%	3,49	6,14	75,71%	15,77	16,22	2,84%
ÁGUA	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,75	0,57	-23,84%
Fração Molar									
NH ₃	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-	0,009	0,027	200,00%
MEOH	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-	0,001	0,001	0,00%
MMA	0,993	0,934	-5,94%	0,014	0,078	457,14%	0,005	0,003	-40,00%
DMA	0,000	0,000	-	0,945	0,851	-9,95%	0,074	0,043	-41,89%
TMA	0,007	0,066	842,86%	0,041	0,071	73,17%	0,869	0,894	2,88%
ÁGUA	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-	0,041	0,031	-24,39%

Os resultados apresentados para a corrente de reciclo amônia indicam maior quantidade de amônia e MMA e praticamente ausência de DMA e TMA, portanto melhor separação dos componentes na coluna *C1*.

Os demais resultados das correntes de reciclo e produtos finais podem ser analisados de forma conjunta, pois para o mesmo componente tem-se a mesma corrente de processo original. Os fluxos molares totais destas correntes são fixados, portanto não é verificada nenhuma modificação.

A coluna destiladora *C2*, responsável pela obtenção do produto TMA no topo, já estava configurada para utilizar o modelo PRMHV2 na simulação original e de validação. Portanto, variações nesta seção são decorrentes de modificações de correntes no processo como um todo, e não sendo alterado o equilíbrio deste equipamento propriamente dito. Na corrente de topo de *C2*, contendo o produto TMA, ocorre maior concentração de amônia e TMA identificadas nas correntes de reciclo e produto final. O produto final TMA apresenta maior pureza quando comparado ao obtido na simulação de validação.

Na coluna de destilação *C4*, onde ocorre a separação de MMA e DMA, notam-se grandes diferenças principalmente na concentração de DMA no produto de fundo. Isto é decorrente a mudança do modelo termodinâmico aplicado, pois na validação foi utilizado o modelo Peng-Robinson que não prevê a formação de azeótropo entre MMA/TMA, e apenas entre DMA/TMA. A presença dos dois azeótropos para a pressão de operação da coluna *C4* é citada (LUYBEN, 2002) e também representada pelo próprio simulador na versão 13. Os valores de composição e temperatura dos pontos de azeotropia entre MMA/TMA e DMA/TMA estão representados nas Tabelas 13 e 14 para os modelos Peng-Robinson, PRMHV2 e UNIFAC.

TABELA 13 – REPRESENTAÇÃO DE AZEÓTROPO ENTRE MMA/TMA

MODELO TERMODINÂMICO								
	Peng-Robinson		PRMHV2		UNIFAC		UNIFAC	
Componentes	MMA	TMA	MMA	MMA	MMA	TMA	MMA	TMA
Temperatura (°C)	-		40,42		40,00		40,68	
Fração Molar	-	-	0,939	0,061	0,877	0,123	0,880	0,120

NOTA: Valores extraídos de LUYBEN, W. 2002

TABELA 14 - REPRESENTAÇÃO DE AZEÓTROPO ENTRE DMA/TMA

Modelo Termodinâmico								
	Peng-Robinson		PRMHV2		UNIFAC		UNIFAC	
Componentes	DMA	TMA	DMA	TMA	DMA	TMA	DMA	TMA
Temperatura (°C)	58,56		55,37		54,63		55,87	
Fração Molar	0,765	0,235	0,493	0,507	0,511	0,489	0,398	0,602

NOTA: Valores extraídos de LUYBEN, W. 2002

O modelo Peng-Robinson foi utilizado por Luyben (2002) devido a dificuldades encontradas por ele na época para a representação de azeótropos neste sistema pelo simulador. Atualmente, não existindo mais tal dificuldade de representação destes azeótropos, foi possível aplicar o modelo PRMHV2 e avaliar seus resultados.

5.2.2 Análise de sensibilidade paramétrica

A partir da avaliação dos resultados da simulação de validação, identificou-se baixo rendimento no produto de topo da coluna de destilação C2. TMA é o principal componente desta corrente e também um dos produtos finais, portanto a pureza da corrente de produto de trimetilamina é um fator de grande importância. Como

comentado anteriormente, a coluna de destilação *C2* é extrativa e possui água como agente extrator para a quebra de azeótropo entre TMA/MMA e TMA/DMA. A corrente *S*, contendo água para a coluna *C2* inicialmente possui vazão de 1360,78 kmol/h e é adicionada no terceiro estágio da destiladora. A composição de TMA na corrente de topo apresentou-se um pouco melhor com a extensão do modelo PRMHV2 para todo o processo, mas mesmo assim foi realizada uma análise paramétrica para a determinação da melhor vazão da corrente de água extrativa de *C2*. Para isso, a vazão de *S* foi alterada entre os valores de 907,18 a 1587,57 kmol/h e os resultados de composição foram comparados aos iniciais.

Para as vazões próximas ao valor inferior, observou-se que a separação de TMA dos outros dois produtos ficou comprometida e a pureza da corrente de topo reduziu consideravelmente. Nesses casos a quantidade de água adicionada foi inferior a quantidade necessária para a quebra do azeótropo.

Para as vazões mais elevadas o excesso de água resultou no efeito de diluição do produto de topo, reduzindo, portanto, a concentração de TMA na corrente de saída.

Avaliando os resultados identificou-se que a melhor vazão para a corrente *S* é igual a 1133,98 kmol/h resultando na concentração 91,1% de TMA na corrente de topo da destiladora *C2*.

5.2.3 Análise do perfil hidráulico das colunas de destilação

Analisando os resultados obtidos pela simulação após o ajuste da corrente *S*, foi possível identificar estágios operando inundados principalmente nas colunas *C1*, *C3* e *C4*. A presença de estágios inundados não altera os resultados das correntes de topo e fundo em modo estacionário, mas gera erros em modo dinâmico impossibilitando a simulação do processo com o sistema de controle. Devido a este fato foi realizada a correção dos diâmetros das colunas. A tabela 15 ilustra os valores dos fatores de inundação de cada estágio das colunas *C1*, *C2*, *C3* e *C4* dimensionadas com os dados da literatura (LUYBEN, 2002).

TABELA 15 – FATOR DE INUNDAÇÃO DAS COLUNAS DESTILADORAS

FATOR DE INUNDAÇÃO				
Estágio	C1	C2	C3	C4
2	1,010	0,543	1,348	0,894
3	1,025	0,515	1,385	0,894
4	1,042	0,513	1,413	0,894
5	1,062	0,512	1,432	0,894
6	1,083	0,509	1,444	0,894
7	1,104	0,507	1,451	0,895
8	1,124	0,504	1,455	0,895
9	1,128	0,501	1,441	0,895
10	0,968	0,498	1,200	0,896
11	0,597	0,496	1,009	0,897
12	0,621	0,494	1,010	0,898
13	0,645	0,493	1,010	0,900
14	0,666	0,493	1,009	0,902
15	0,688	0,493	1,002	0,905
16	0,712	0,493	0,974	0,911
17	0,738	0,495	0,902	0,916
18	0,766	0,499	0,784	0,924
19	0,796	0,506	0,667	0,934
20	0,828	0,521	0,593	0,948
21	0,873	0,450	0,564	0,995
22	-	0,450	-	0,996
23	-	0,451	-	0,998
24	-	0,451	-	1,000
25	-	0,451	-	1,004
26	-	0,451	-	1,009

TABELA 15 - FATOR DE INUNDAÇÃO DAS COLUNAS DESTILADORAS (CONTINUAÇÃO)

FATOR DE INUNDAÇÃO				
Estágio	C1	C2	C3	C4
27	-	0,451	-	1,016
28	-	0,451	-	1,025
29	-	0,451	-	1,039
30	-	0,451	-	1,056
31	-	0,451	-	1,077
32	-	0,451	-	1,102
33	-	0,451	-	1,130
34	-	0,451	-	1,158
35	-	0,450	-	1,184
36	-	0,450	-	1,207
37	-	0,450	-	1,225
38	-	0,448	-	1,239
39	-	0,446	-	1,250
40	-	0,437	-	1,257
41	-	0,416	-	1,262

De acordo com a recomendação do simulador o fator de inundação mais adequado à operação da coluna é de 0,8. Analisando os valores da tabela, pode-se observar que vários estágios das colunas apresentam fator de inundação, destacados em vermelho, acima do valor limite 0,85 comprometendo as condições de equilíbrio do estágio. Devido à redução na vazão da corrente *S* a coluna *C2* apresentou condições operacionais dentro das recomendações do simulador.

Para adequar o funcionamento das colunas para simulação em modo dinâmico, foi realizado o redimensionamento dos diâmetros das colunas para apresentarem fator

de inundação igual a 0,8. A Tabela 16 mostra os novos valores, em negrito estão destacados os maiores diâmetros de cada coluna.

TABELA 16 - DIMENSIONAMENTO DOS DIÂMETROS DE CADA ESTÁGIO

DIÂMETRO EM CADA ESTÁGIO (m)				
Estágio	C1	C2	C3	C4
2	3,08	1,26	2,85	1,61
3	3,11	1,22	2,89	1,61
4	3,13	1,22	2,92	1,61
5	3,16	1,22	2,94	1,61
6	3,19	1,22	2,95	1,61
7	3,22	1,21	2,96	1,61
8	3,25	1,21	2,96	1,61
9	3,26	1,21	2,95	1,61
10	3,02	1,20	2,69	1,61
11	2,37	1,20	2,46	1,61
12	2,42	1,20	2,47	1,61
13	2,46	1,20	2,47	1,62
14	2,50	1,20	2,46	1,62
15	2,54	1,20	2,46	1,62
16	2,59	1,20	2,42	1,63
17	2,63	1,20	2,33	1,63
18	2,68	1,20	2,17	1,64
19	2,74	1,21	2,00	1,65
20	2,79	1,23	1,89	1,66
21	2,86	1,14	1,84	1,70
22	-	1,14	-	1,70
23	-	1,14	-	1,70

TABELA 16 - DIMENSIONAMENTO DOS DIÂMETROS DE CADA ESTÁGIO (CONTINUAÇÃO)

DIÂMETRO EM CADA ESTÁGIO (m)				
Estágio	C1	C2	C3	C4
24	-	1,14	-	1,70
25	-	1,14	-	1,71
26	-	1,14	-	1,71
27	-	1,14	-	1,72
28	-	1,14	-	1,73
29	-	1,14	-	1,74
30	-	1,14	-	1,75
31	-	1,14	-	1,77
32	-	1,14	-	1,79
33	-	1,14	-	1,81
34	-	1,14	-	1,83
35	-	1,14	-	1,85
36	-	1,14	-	1,87
37	-	1,14	-	1,89
38	-	1,14	-	1,90
39	-	1,14	-	1,90
40	-	1,13	-	1,91
41	-	1,10	-	1,91

Comparando os valores dos maiores diâmetros de cada coluna com os valores nominais de referência, verificam-se os valores mais adequados para o dimensionamento das colunas de destilação. Os valores estão apresentados na Tabela 17.

TABELA 17 – COMPARAÇÃO DOS DIÂMETROS DAS COLUNAS

	C1		C2		C3		C4	
	Anterior	Atual	Anterior	Atual	Anterior	Atual	Anterior	Atual
Diâmetro (m)	2,74	3,26	1,52	1,26	2,19	2,96	1,52	1,91

Os diâmetros foram modificados para o perfeito funcionamento do processo em modo dinâmico no simulador *Aspen Dynamics*. Para implementação real deve-se realizar uma comparação dos valores obtidos em relação aos diâmetros comerciais.

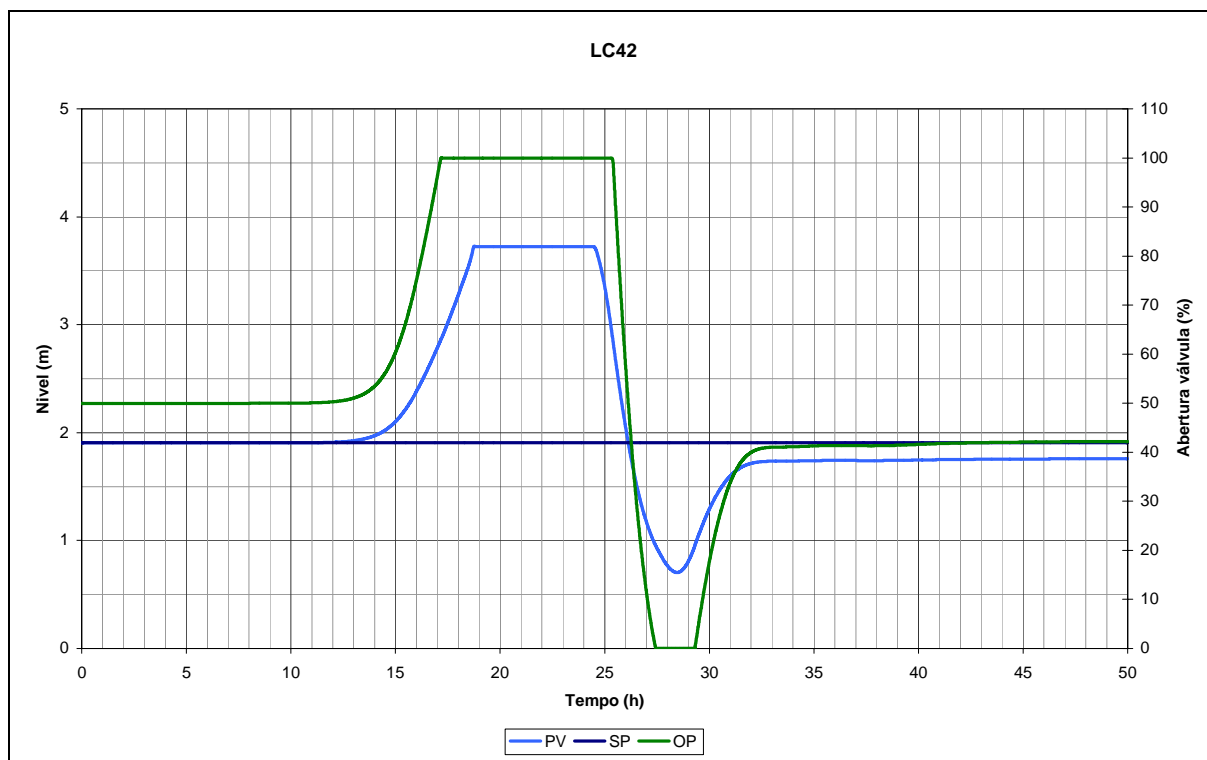
5.3 SIMULAÇÃO DINÂMICA

O fluxograma reconstruído e validado foi exportado para o aplicativo *Aspen Dynamics* onde teve a instalação de todo o sistema de controle global sugerido pela literatura.

5.3.1 Avaliação de estabilidade numérica

Antes de iniciar os testes para avaliação de desempenho do sistema de controle global, o fluxograma foi simulado em modo dinâmico por 50 horas para identificação de possíveis oscilações resultantes de instabilidades numéricas. Essas alterações inesperadas no comportamento das variáveis do processo podem ser resultado de erros gerados nos procedimentos de iteração numérica. A influência desses erros é apresentado na Figura 20.

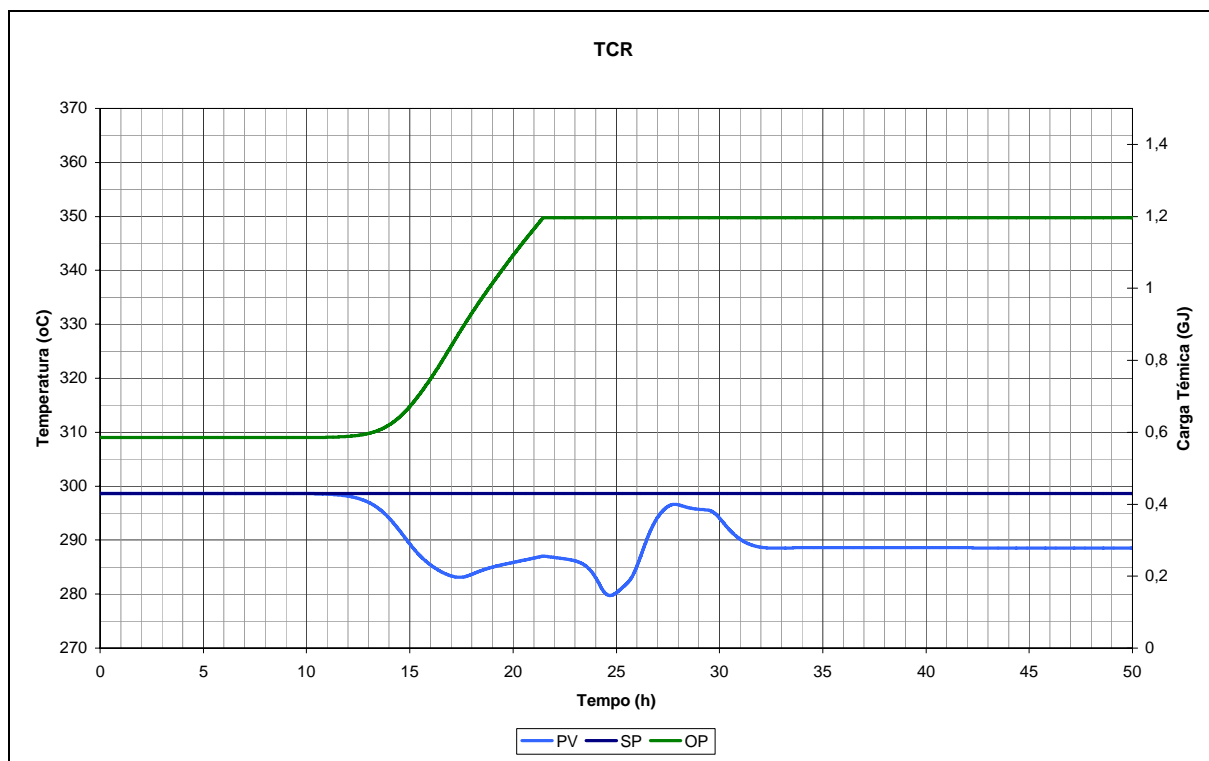
FIGURA 20 - COMPORTAMENTO CONTROLE DE NÍVEL TAMBOR DE REFLUXO
DA COLUNA C4



No gráfico a linha de coloração verde (*OP*) ilustra o comportamento dos valores do sinal de saída do controlador para o elemento de controle. Em azul claro (*PV*) a linha dos valores da variável de processo controlada, e em azul escuro (*SP*) seu valor de referência. Analisando o comportamento dessas variáveis no controlador *LC42*, observa-se o valor da variável de processo começando a aumentar a partir de 12 horas e o sinal de saída do controlador também aumentando para aumentar o escoamento do produto de topo. O controlador satura em aproximadamente 17 horas, e o nível continua subindo até começar a transbordar pouco antes de 19 horas de simulação. A dinâmica do nível do condensador continua até estabilizar novamente em outro patamar.

A Figura 21 ilustra o comportamento da temperatura do reator de equilíbrio do processo ao longo do período de simulação.

FIGURA 21 - COMPORTAMENTO DO CONTROLADOR DA TEMPERAURA NO REATOR

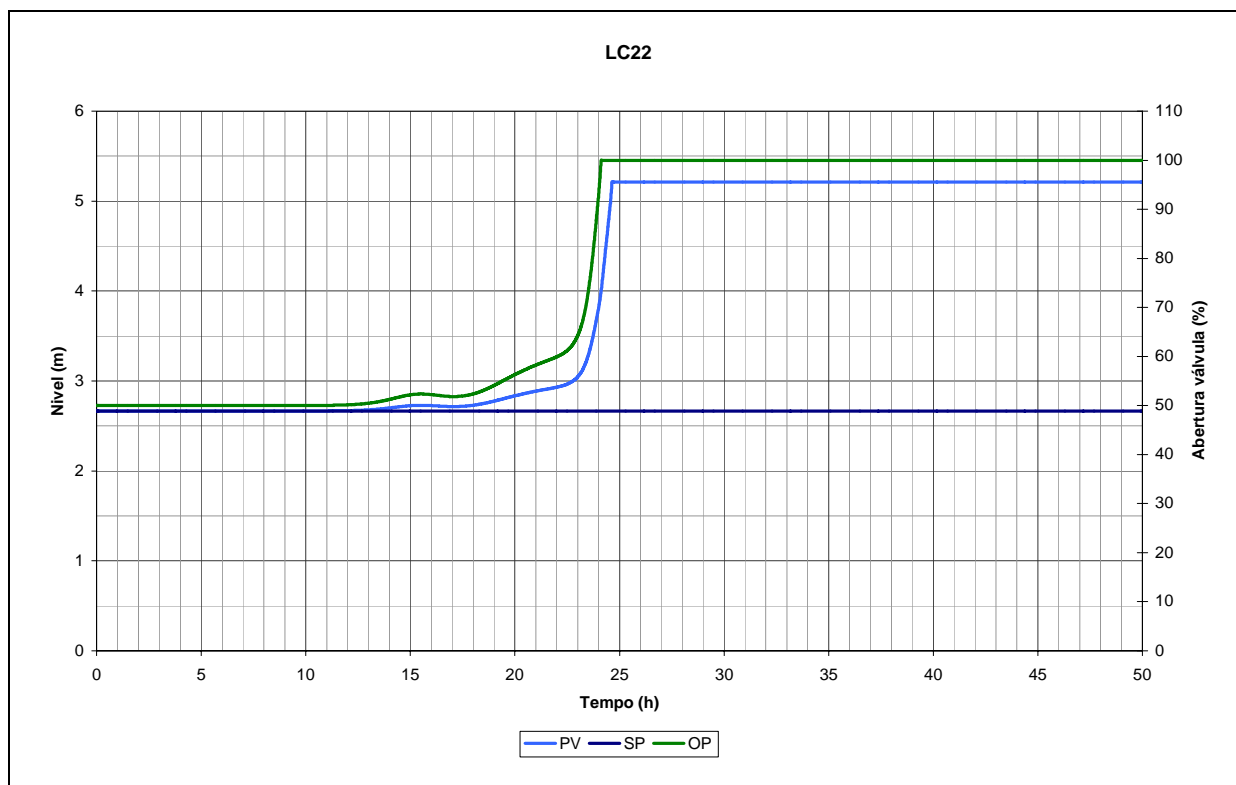


Após 11 horas a temperatura do reator começa a cair, oscila entre 17 e 30 horas sendo estabilizada apenas após 35 horas de simulação. Esse comportamento reflete diretamente em todo o processo, pois com a modificação da temperatura no reator o equilíbrio para produção de metilaminas fica comprometido refletindo nas composições e quantidades de produtos produzidos.

A coluna *C2* também apresenta problema semelhante a coluna *C4*, mas volta a estabilizar em novo patamar. Permanecendo na situação de transbordo até o final da simulação.

Os comportamentos das colunas *C2* e *C4* podem ser evitados com o aumento do coeficiente de descarga de válvulas, e se necessário com o redimensionamento dos volumes dos tambores de refluxo para atendam às variações de volume identificadas. A Figura 22 apresenta o comportamento dinâmico do nível no tambor de refluxo da coluna *C2*.

FIGURA 22 - NÍVEL DO TAMBOR DE REFLUXO DA COLUNA C2



Esses comportamentos observados podem ser causados por instabilidades numéricas. Para minimizar a influência dessa instabilidade nas avaliações de comportamento das malhas de controle, quando submetidas a degraus, foram realizadas simulações até 10 horas. Dentro deste período de simulação o processo de produção de metilaminas se apresentou numericamente estável com a aplicação do sistema de Controle Global.

5.4 ANÁLISE DE DESEMPENHO

A análise de desempenho do sistema de controle global foi realizada pela aplicação de degraus de intensidade determinada nos valores de referência das malhas de controle de fluxo nas três correntes de reciclo. Para os reciclos de MMA e TMA foram aplicados degraus de +25%, valor sugerido pela literatura. Neste caso, além da análise de desempenho propriamente dita, pode ser feita a comparação dos resultados com os de referência. Para o reciclo de amônia, foi primeiramente necessário

determinar os valores correspondentes aos limites de operação da coluna de destilação *CI*. Com esses dados foi obtido o intervalo de intensidade do degrau a ser aplicado ao valor de referência.

O desempenho do sistema de controle global foi, portanto, realizado em duas etapas. A primeira com os controladores *FCMMA* e *FCTMA*, e a segunda com o controlador de amônia total *FCA*. O procedimento utilizado foi idêntico para todos os controladores, sendo composto por cinco etapas:

1. Simulação em estado estacionário;
2. Simulação dinâmica por 1 hora de simulação;
3. Pausa;
4. Aplicação do degrau no valor de referência;
5. Continuação da simulação dinâmica até 10 horas.

Simulação em estado estacionário é necessária para garantir que o processo está estabilizado, e não apresenta valores residuais proveniente de cálculos realizados em simulações anteriores.

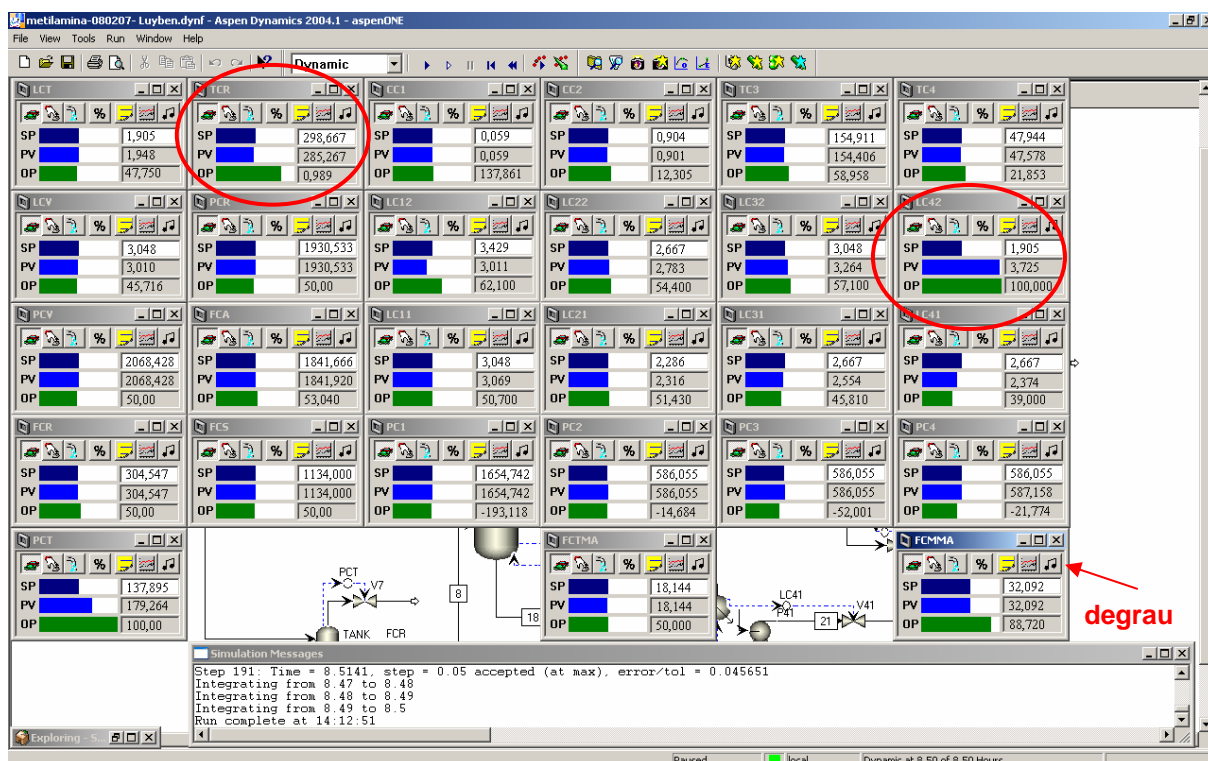
5.4.1 Controladores *FCMMA* e *FCTMA*

Estes dois controladores de fluxo regulam a quantidade dos produtos MMA e TMA que são retirados do processo, e o restante produzido é reciclado para nova conversão em produtos. Os ciclos de monometilamina e trimetilamina são itens vitais ao processo e estão sujeitos a variações em função de retiradas de produto final e das quantidades de metilaminas produzidas no reator de equilíbrio. As respostas do processo aos degraus são representativas para avaliação do desempenho dinâmico da estratégia de Controle Global, pois seus comportamentos refletem em todo o processo. Para os controles de fluxo foram aplicados degraus de +25% (LUYBEN, 2002).

5.4.1.1 FCMMA

Os resultados apresentados pelo sistema de controle após a aplicação de degrau de +25% no valor de referência da variável controlada foram analisados quanto a sua aproximação da literatura, e ao seu comportamento propriamente dito. A Figura 23 ilustra a tela final da simulação.

FIGURA 23 - TELA FINAL DA SIMULAÇÃO DE DEGRAU DE 25% EM FCMMA

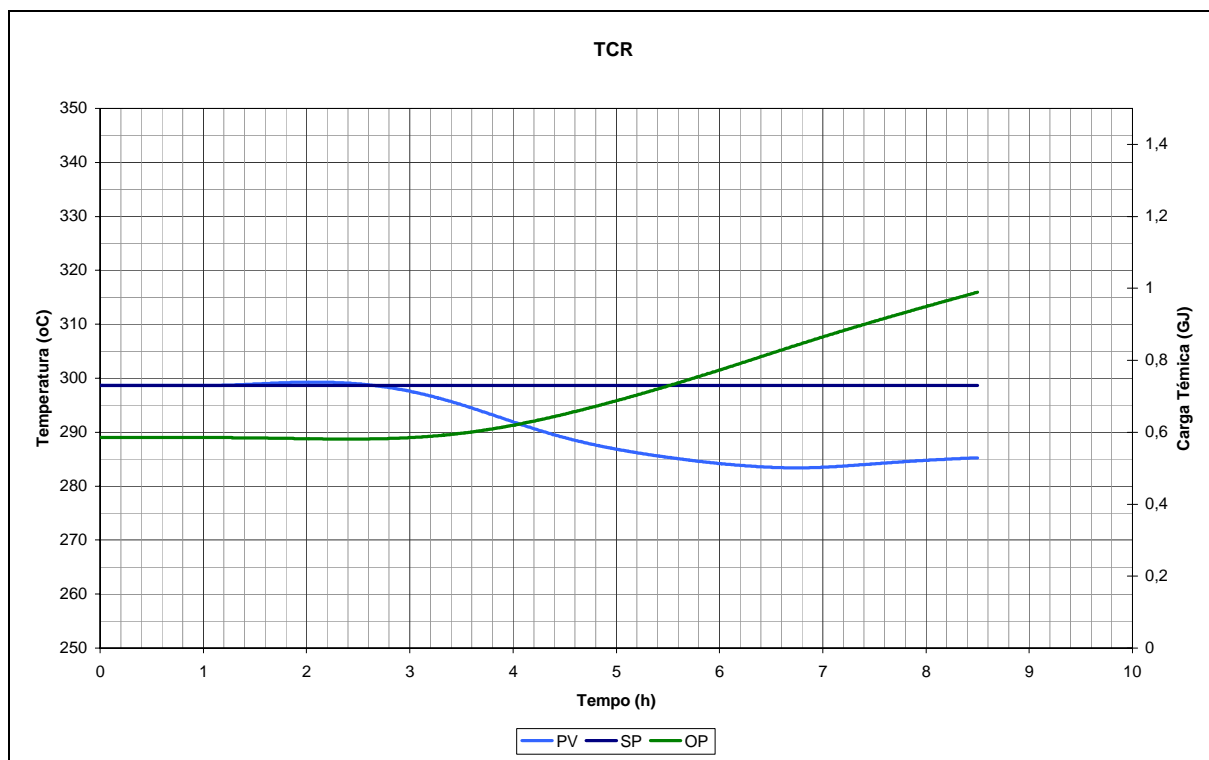


Na tela final de simulação estão destacados controles de temperatura do reator, TCR, e o controle de nível do tambor de refluxo da coluna C4, LC42. De forma geral o sistema de controle se apresentou estável na maior parte das malhas de controle. Em relação às informações contidas na literatura o sistema de Controle Global se comportou de acordo com o referenciado.

Analisando todas as malhas foram identificadas variações na temperatura do reator e transbordo do tambor de refluxo da coluna de destilação C4. Na malha de controle de temperatura do reator foi observado redução de aproximadamente 15°C e

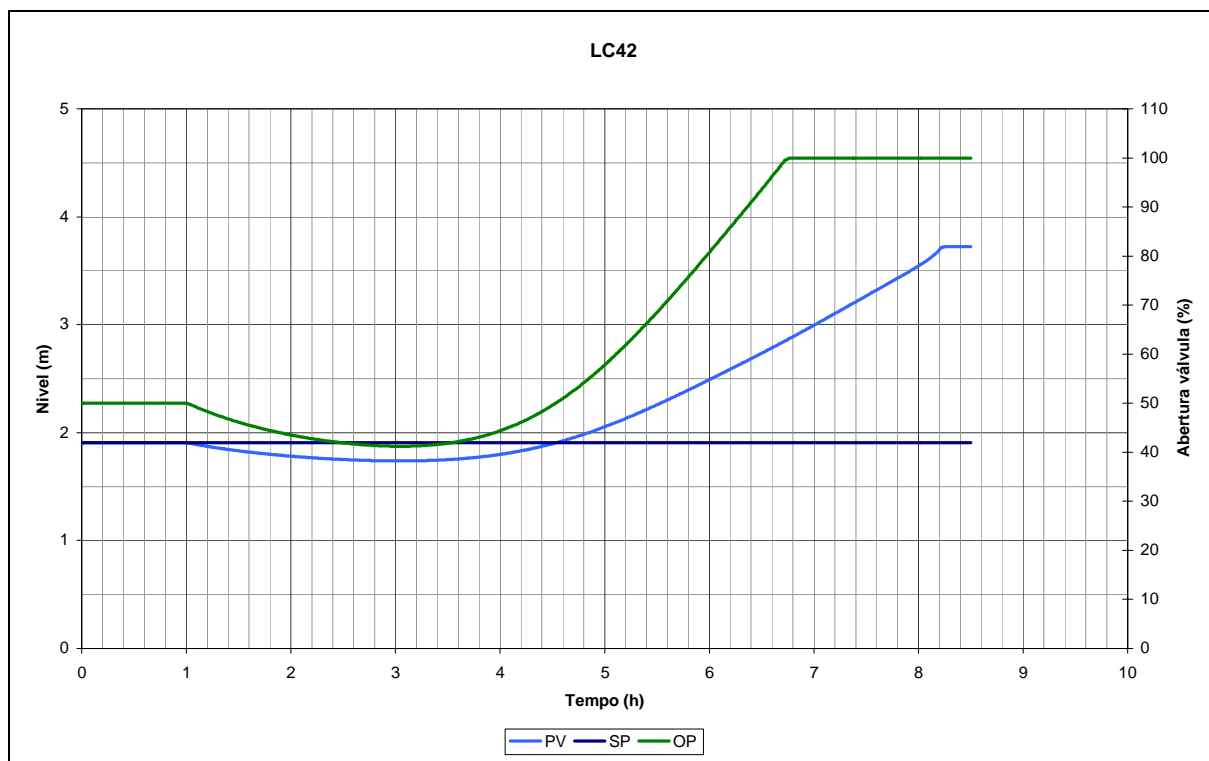
certa dificuldade no retorno da variável controlada para o valor de referência. O gráfico apresentado na Figura 24 ilustra o comportamento da malha de controle da temperatura do reator, *TCR*.

FIGURA 24 - COMPORTAMENTO DA MALHA DE CONTROLE DA TEMPERATURA DO REATOR APÓS DEGRAU DE 25% EM FCMMA



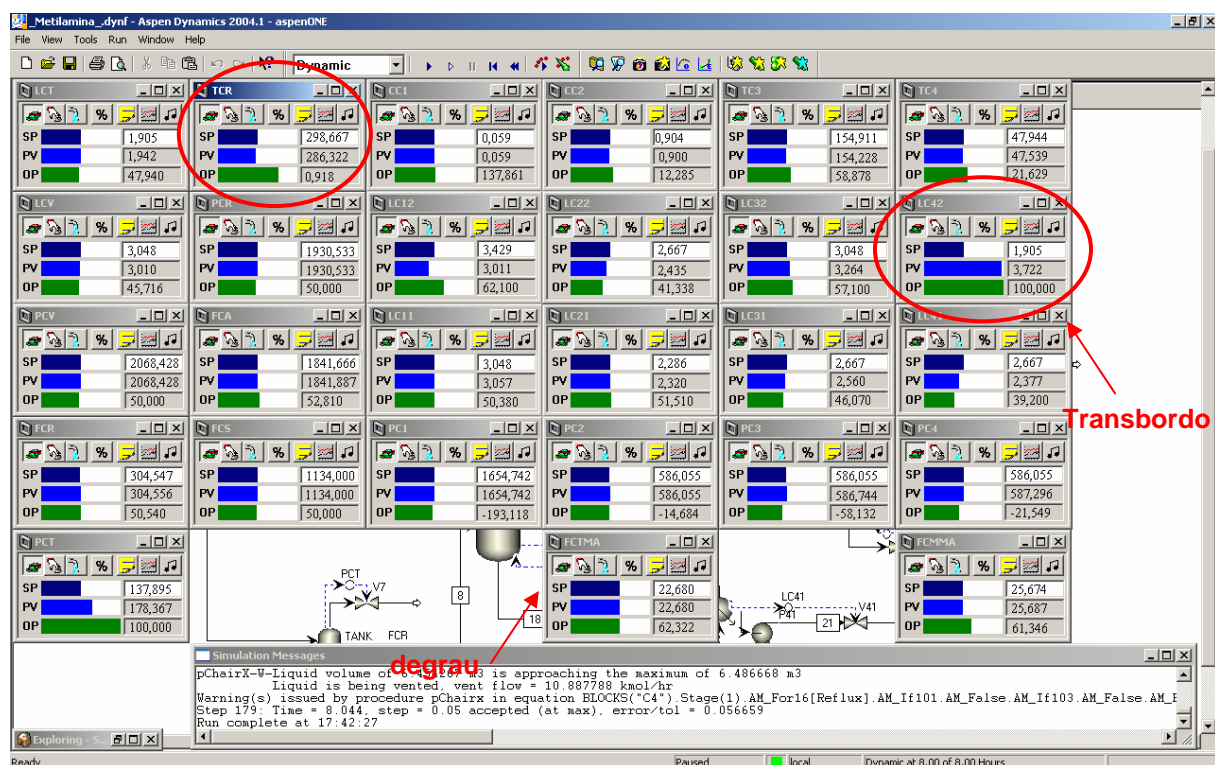
A principal observação a ser feita é em relação ao comportamento do nível do tambor de refluxo da coluna de destilação *C4*. Analisando a figura 25, verifica-se um crescente aumento no valor da variável controlada e o acompanhamento do sinal de saída do controlador saturando após 6 horas. Nesta malha de controle o nível é controlado pela abertura da válvula da linha de reciclo de MMA para o tanque de mistura e recebimento de metanol. Mesmo com abertura total da válvula, o tambor transborda após 7,5 horas. Esta ocorrência sugere problemas no dimensionamento do volume do tambor de refluxo, bem como ajuste da válvula em relação ao seu coeficiente de descarga. Um redimensionamento do tambor e da válvula pode ser suficiente para corrigir este comportamento apresentado.

FIGURA 25 - COMPORTAMENTO DA MALHA DE CONTROLE DE NÍVEL DO TAMBOR DE REFLUXO DE C4 APÓS DEGRAU DE 25% EM FCMMA



5.4.1.2 FCTMA

Os resultados apresentados às aplicações de degrau no valor de referência do controlador *FCTMA* foram semelhantes aos resultados do controlador *FCMMA*. A figura a seguir mostra a situação de todos os controladores após 8 horas de simulação, quando ocorreu o início do transbordo do tanque de refluxo da coluna *C4*.

FIGURA 26 – TELA FINAL DA SIMULAÇÃO DE DEGRAU DE 25% EM *FCTMA*

A temperatura do reator também diminuiu aproximadamente 15°C, e o transbordo em *LC42* foi muito semelhante ao resultante da aplicação de degrau no controlador *FCMMA*.

Os gráficos apresentados nas figuras 27 e 28 mostram o comportamento da malha de controle da temperatura do reator e do controle de nível do tambor de refluxo da coluna *C4*.

FIGURA 27 – COMPORTAMENTO DA MALHA DE CONTROLE DA TEMPERATURA DO REATOR APÓS DEGRAU DE 25% EM FCTMA

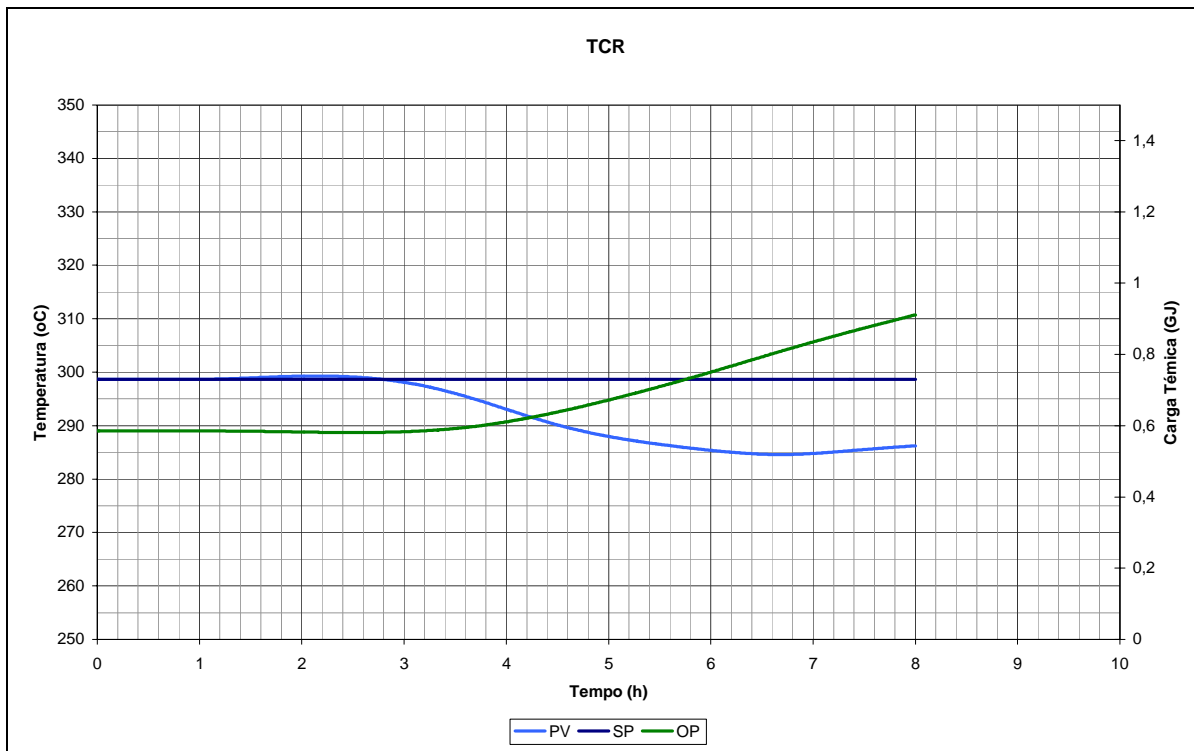
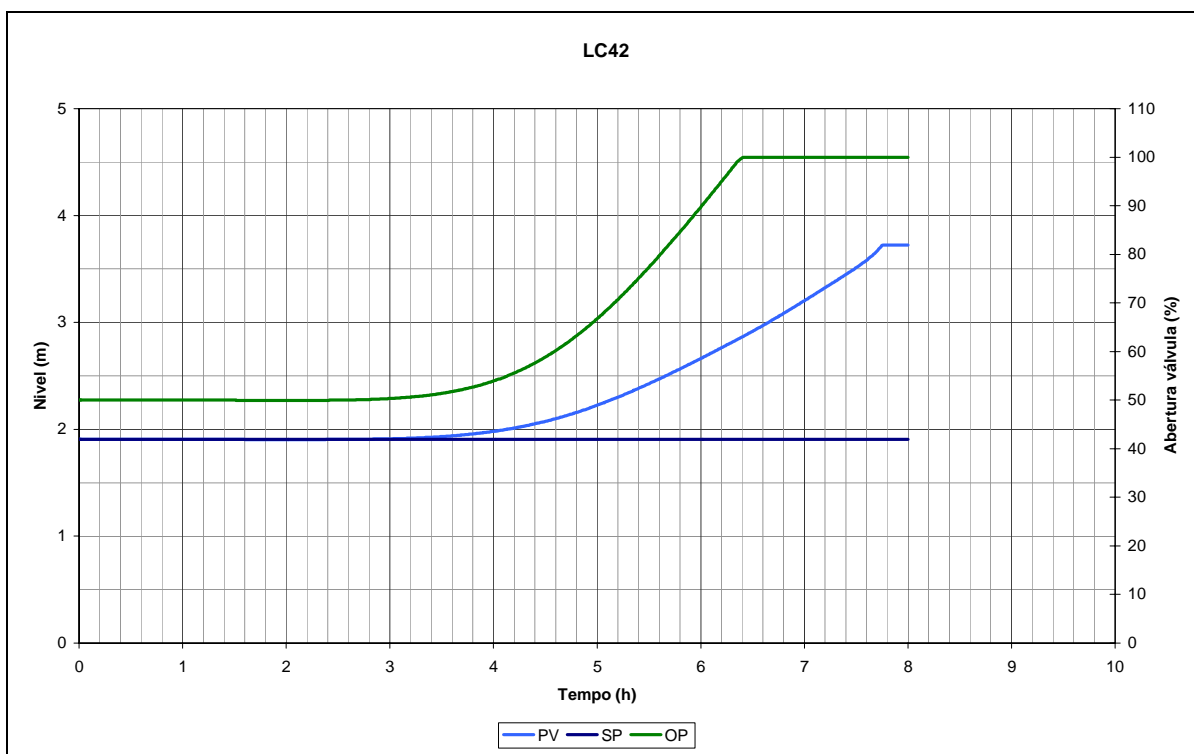


FIGURA 28 – COMPORTAMENTO DA MALHA DE CONTROLE DE NÍVEL DO TAMBOR DE REFLUXO DE C4 APÓS DEGRAU DE 25% EM FCTMA



5.4.2 Controlador *FCA*

5.4.2.1 Determinação dos limites de operação da coluna *CI*

A coluna de destilação *CI* é responsável pela recuperação da amônia utilizada em excesso necessária para maior produção de DMA. Como a concentração da amônia é um dos fatores de maior importância no processo de produção de metilaminas, foi realizada a determinação dos limites de operação da coluna de recuperação de amônia para identificação do intervalo suportado de variação da quantidade total de amônia para o reator, corrente *ATOT* controlada pela malha *FCA*.

Este estudo foi realizado em modo estacionário no aplicativo *Aspen Plus*. O dimensionamento do processo completo foi mantido, sendo alterado apenas a quantidade de amônia alimentada na corrente *FFA*. Foram calculados valores para a alimentação de amônia de forma a alterar a quantidade total de amônia em porcentagens definidas. Para cada modificação da quantidade total de amônia foram analisadas as condições de operação resultantes na coluna de destilação. Fluxos de vapor e líquido em cada estágio, bem como o fator de inundação dos pratos e concentração de amônia no 15º estágio foram avaliados para determinar pontos de inundação e outras restrições de operação.

As vazões de vapor e líquido foram analisadas quanto a sua permanência dentro dos limites estabelecidos em função do diâmetro da coluna. O fator de inundação de 0,8, para as condições de projeto, tem limite superior em 0,85. Acima deste valor observa-se fluxo de vapor acima do limite máximo resultando na inundação do prato correspondente. Esta situação foi determinante para o limite superior de operação da coluna.

O limite inferior da coluna foi determinado em função da distribuição de amônia na coluna e capacidade de obtenção da concentração especificada no 15º estágio, não sendo observado fluxo de líquido abaixo do limite. A tabela 18 apresenta os resultados quanto ao limite inferior de operação da coluna *CI*.

TABELA 18 – LIMITE INFERIOR DE OPERAÇÃO DA COLUNA C1

	Fluxo mínimo de Vapor	Fluxo Atual de Vapor	Fluxo Máximo de Vapor	Fluxo Mínimo de Líquido	Fluxo Atual de Líquido	Fator de Inundação
Estágio	(kmol/h)	(kmol/h)	(kmol/h)	(kmol/h)	(kmol/h)	(-)
1	0,00	11419,84	16805,90	0,00	11419,84	-
2	1903,31	11412,65	16795,32	0,00	9509,34	0,578
3	2463,11	11390,64	16701,06	559,80	9487,34	0,580
4	2718,86	11341,15	16468,68	815,55	9437,85	0,585
5	2968,93	11261,82	16002,76	1065,63	9358,51	0,598
6	3367,20	11180,06	15284,63	1463,89	9276,75	0,622
7	4009,75	11133,98	14444,05	2106,44	9230,68	0,655
8	4925,10	11132,68	13657,06	3021,80	9229,37	0,693
9	6043,87	11109,24	13001,15	4140,56	9205,93	0,726
10	6755,72	10200,89	12697,10	4852,41	8297,58	0,683
11	919,55	7886,02	11246,69	1402,83	8369,31	0,596
12	858,60	7952,66	10769,60	1341,88	8435,94	0,628
13	827,52	8007,99	10439,22	1310,80	8491,28	0,652
14	5531,88	8052,72	10202,51	6015,16	8536,01	0,671
15	5313,22	8089,68	10020,77	5796,50	8572,97	0,686
16	4931,87	8121,85	9866,51	5415,15	8605,14	0,700
17	4406,07	8151,79	9719,63	4889,36	8635,07	0,713
18	3776,22	8181,14	9564,75	4259,50	8664,42	0,727
19	3089,97	8201,98	9389,67	3573,25	8685,26	0,742
20	2317,37	8043,90	9190,92	2800,65	8527,19	0,744
21	1204,38	6575,21	9633,39	1687,67	7058,49	0,580
22	0,00	6575,21	9633,39	0,00	483,28	-

Para aumento da quantidade total de amônia acima de 13% do valor de projeto a recuperação de amônia fica comprometida, a concentração de amônia no 15º estágio sobe de 0,059 kmol/kmol para 0,17 kmol/kmol.

O limite superior foi identificado para a redução de 2,0% na quantidade total de amônia para o reator. Nessa condição a coluna de destilação apresenta o prato 19 com fator de inundação ligeiramente acima de 0,85 e o fluxo de vapor neste estágio também está acima do limite máximo, conforme observado na tabela 19.

TABELA 19 – LIMITE SUPERIOR DE OPERAÇÃO DA COLUNA C/

	Fluxo mínimo de Vapor	Fluxo Atual de Vapor	Fluxo Máximo de Vapor	Fluxo Mínimo de Líquido	Fluxo Atual de Líquido	Fator de Inundação
Estágio	(kmol/h)	(kmol/h)	(kmol/h)	(kmol/h)	(kmol/h)	(-)
1	0,00	10095,13	15381,68	0,00	10095,13	-
2	1682,52	10005,53	15245,15	0,00	8323,00	0,558
3	2690,10	9959,28	14295,28	1007,57	8276,76	0,592
4	3731,20	9963,35	13446,38	2048,68	8280,83	0,630
5	4912,69	9995,64	12797,99	3230,17	8313,12	0,664
6	6148,06	10036,59	12332,18	4465,54	8354,07	0,692
7	7296,92	10077,64	11991,89	5614,39	8395,12	0,714
8	8256,80	10115,38	11721,44	6574,28	8432,86	0,734
9	8973,35	10088,51	11471,15	7290,83	8405,99	0,748
10	8751,15	9220,86	11547,25	7068,62	7538,34	0,679
11	797,83	7186,93	10288,38	1225,05	7614,16	0,594
12	3753,23	7253,59	9895,02	4180,46	7680,81	0,623
13	3402,93	7313,80	9566,52	3830,15	7741,02	0,650
14	2969,37	7371,48	9265,54	3396,60	7798,70	0,676
15	2502,24	7430,44	8968,94	2929,46	7857,66	0,704
16	2051,72	7493,98	8665,97	2478,95	7921,21	0,735
17	1652,26	7564,38	8357,26	2079,48	7991,61	0,769
18	1316,63	7638,79	8053,02	1743,86	8066,01	0,806
19	1035,44	7670,14	7776,31	1462,66	8097,37	0,838
20	762,32	7281,15	7658,73	1189,54	7708,37	0,808
21	1023,02	5628,22	8804,66	1450,24	6055,45	0,543
22	0,00	5628,22	8804,66	0,00	427,22	-

A partir destes resultados foi determinado o limite de -2,0 a 13% para a intensidade do degrau no fluxo de amônia total a ser aplicado para avaliação da resposta dinâmica do processo. Para estes limites as quantidades e concentrações de produtos correspondentes são diferentes das obtidas no processo original, pois o equilíbrio é alterado com a variação da quantidade de amônia em excesso. Respeitando este intervalo, foram aplicados degraus de -2% e +5% no valor de referência da malha de controle *FCA*.

5.4.2.2 Avaliação de desempenho

Para degrau de +5% no valor de referência do fluxo de amônia total a simulação não conseguiu completar duas horas devido a problemas de convergência numérica. Na figura 29 pode ser observada a tela final da simulação.

FIGURA 29 – TELA FINAL APÓS DEGRAU +5% EM FCA

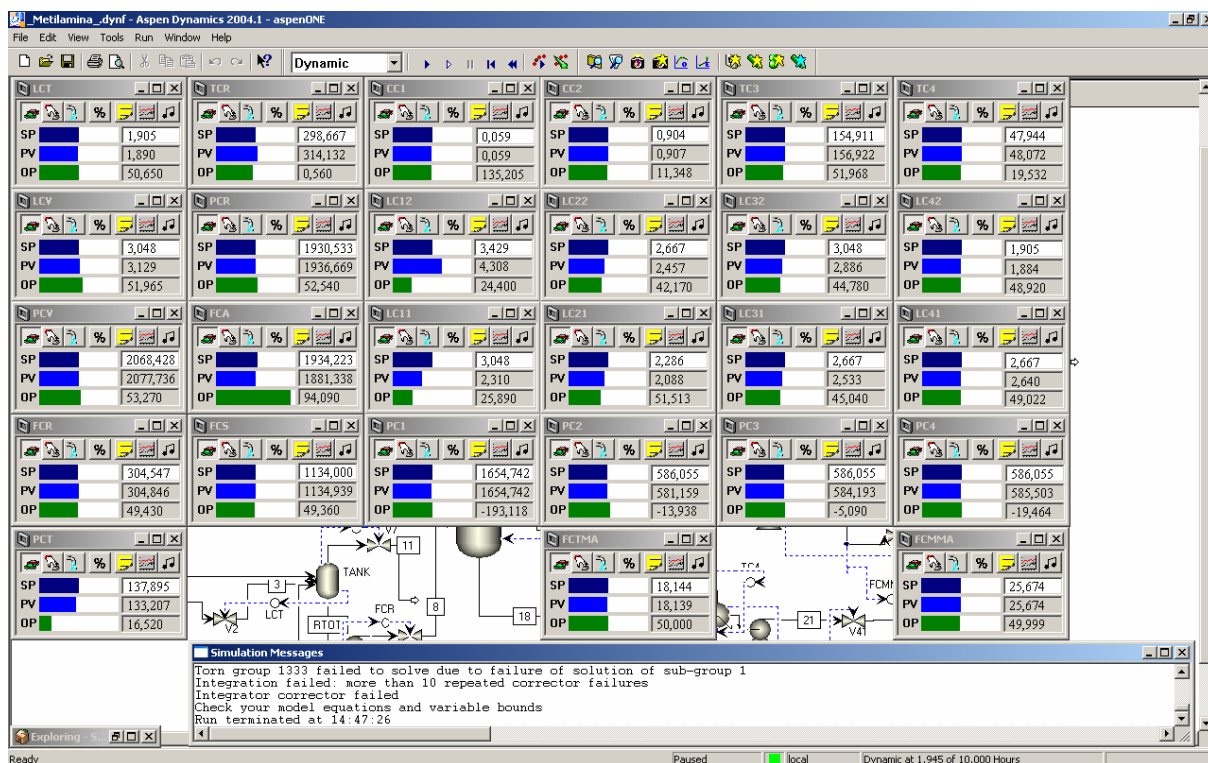
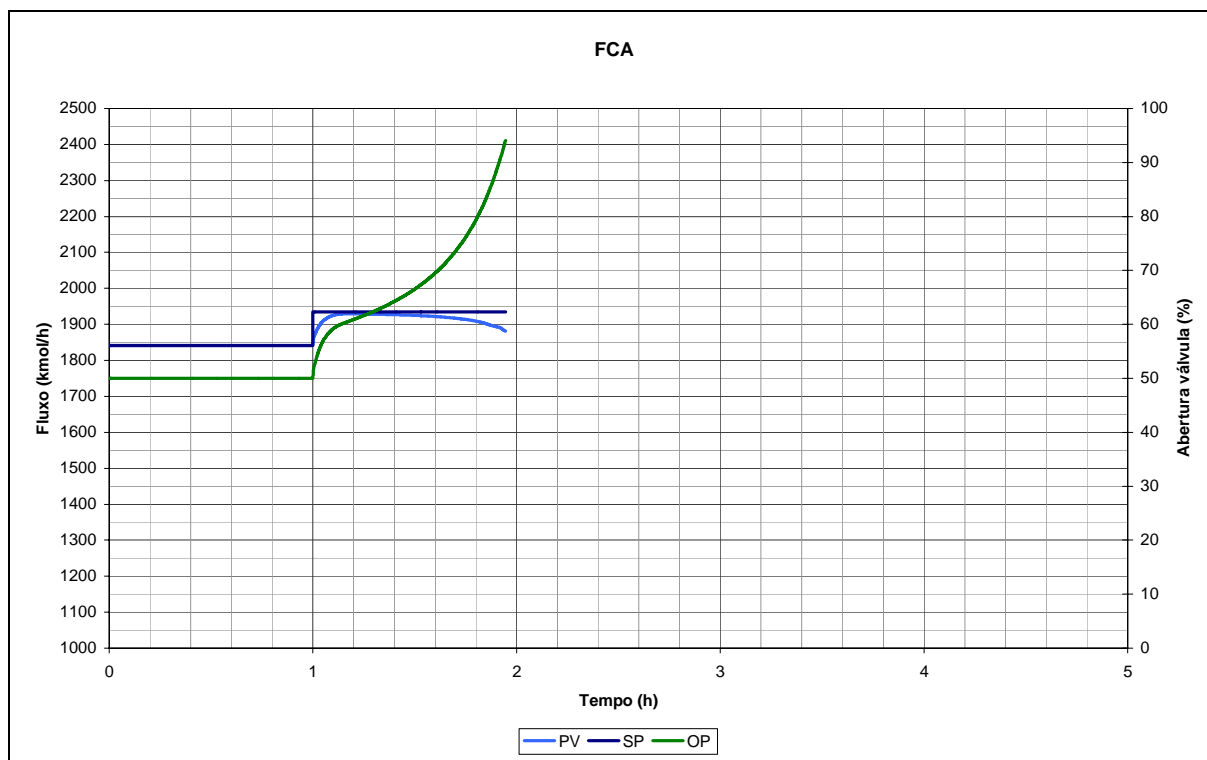


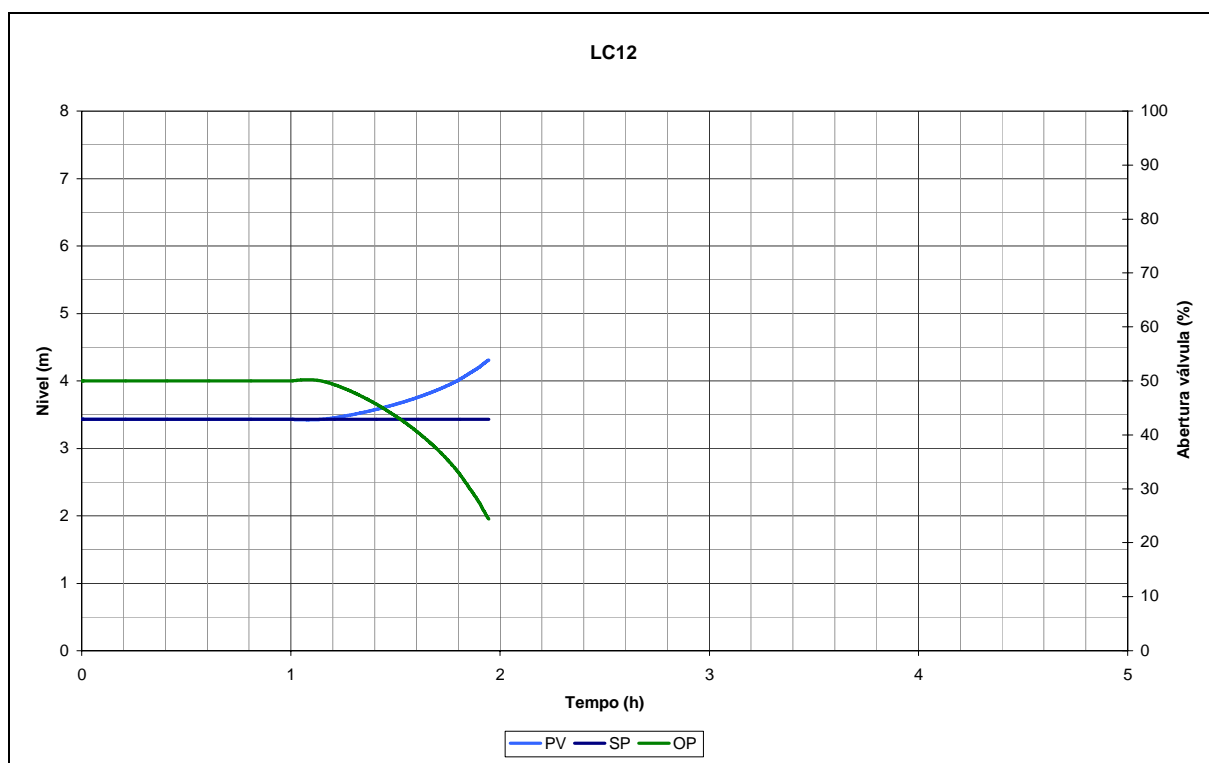
FIGURA 30 - COMPORTAMENTO DO CONTROLADOR DE FLUXO DE AMÔNIA TOTAL APÓS DEGRAU + 5% EM FCA

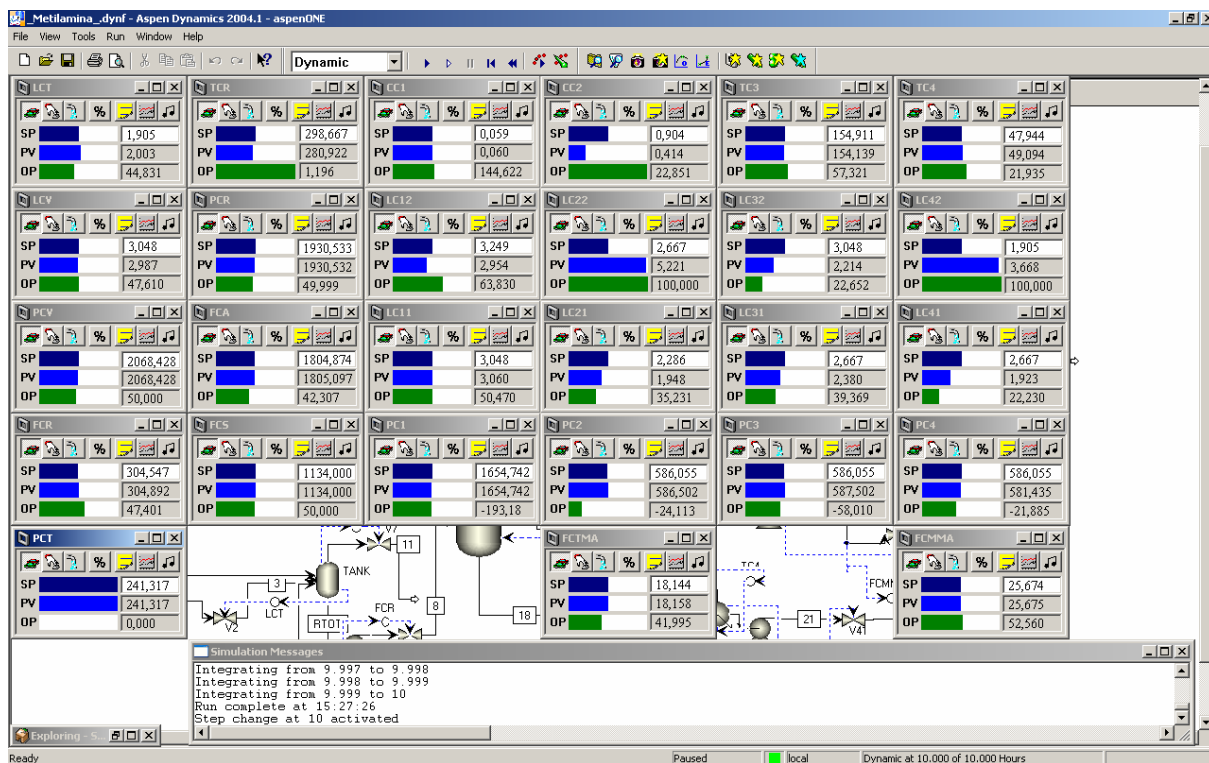


Pode-se observar nas figuras 30, 31 e 32 o comportamento das malhas do fluxo total de amônia, nível do condensador da coluna *CI* e composição de amônia no 15º estágio de *CI*.

Quanto ao fluxo total de amônia, verifica-se o comportamento da variável de processo após o degrau. A partir de 1,6 horas o fluxo começa a diminuir até a simulação ser interrompida. O nível no condensador na coluna *CI* aumentou de forma contínua, e a concentração em *CCI* apresentou leve oscilação com tendência a redução.

FIGURA 31 – COMPORTAMENTO DO CONTROLE DE NÍVEL DO TAMBOR DE REFLUXO DE *CI* APÓS DEGRAU DE + 5% EM *FCA*





Para o degrau de -2% em *FCA* a simulação pôde ser executada em período de até 10 horas, tempo este estipulado em função da estabilidade numérica do processo. Na figura 33 está ilustrada a tela final da simulação.

A redução na quantidade total de amônia modifica as condições de operação e o equilíbrio do reator. A produção de metilaminas é deslocada para maior produção de MMA e TMA identificadas na figura acima pelo aumento do nível dos tambores de condensação das colunas *C2* e *C4*. A redução da produção de DMA é verificada pela redução do nível no refeedor da coluna *C4*.

A malha de controle FCA respondeu de forma satisfatória a alteração do valor de referência mantendo-se constante durante todo o intervalo de tempo. O nível de liquido no condensador diminuiu e não retornou ao seu valor original. Os principais resultados podem ser observados nos gráficos apresentados na figuras 34, 35 e 36.

FIGURA 34 - COMPORTAMENTO DO CONTROLADOR DE FLUXO DE AMÔNIA TOTAL APÓS DEGRAU DE - 2% EM *FCA*

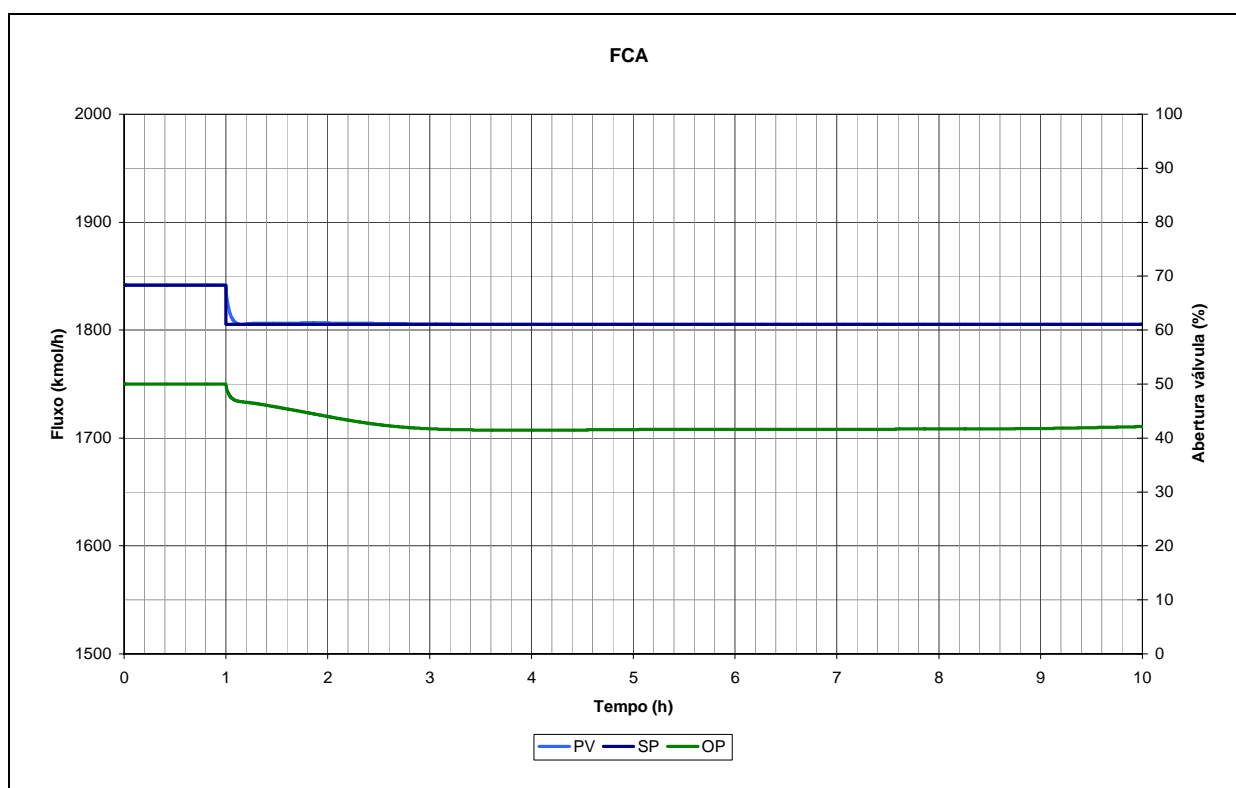


FIGURA 35 - COMPORTAMENTO DO CONTROLE DE NÍVEL DO TAMBOR DE REFLUXO DE *CI* APOS DEGRAU DE - 2% EM *FCA*

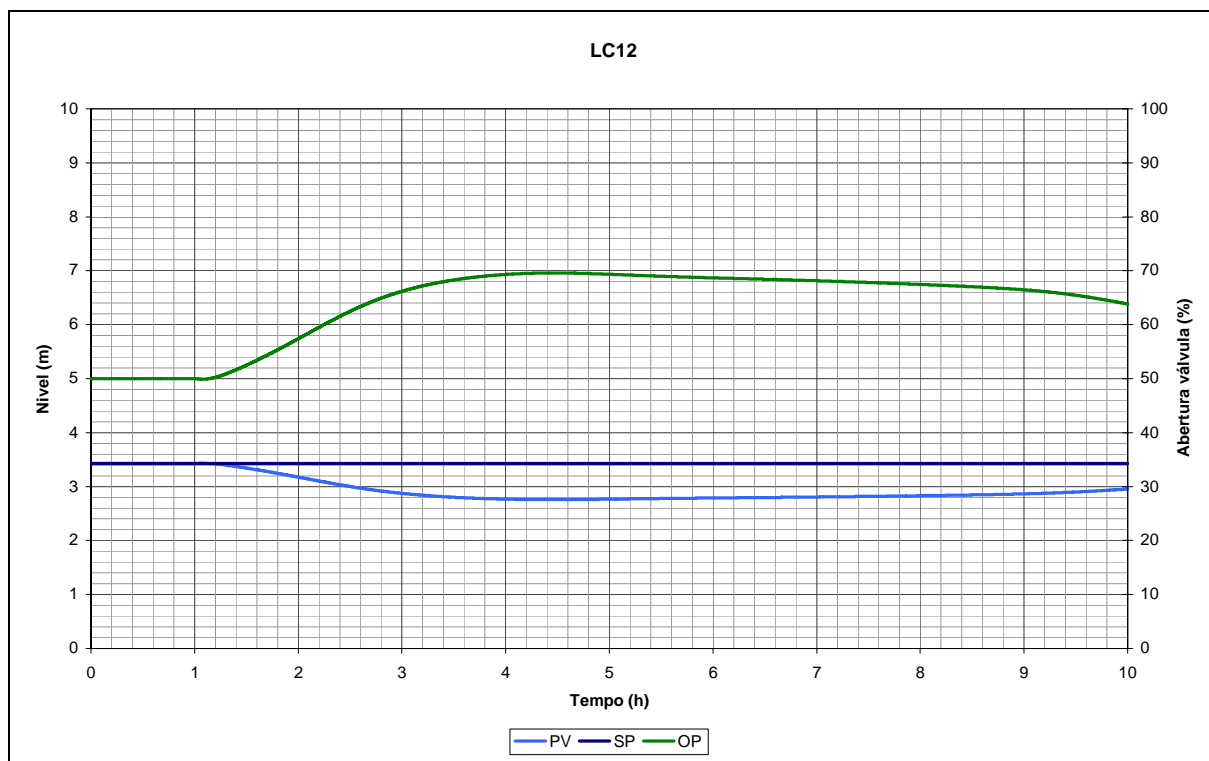
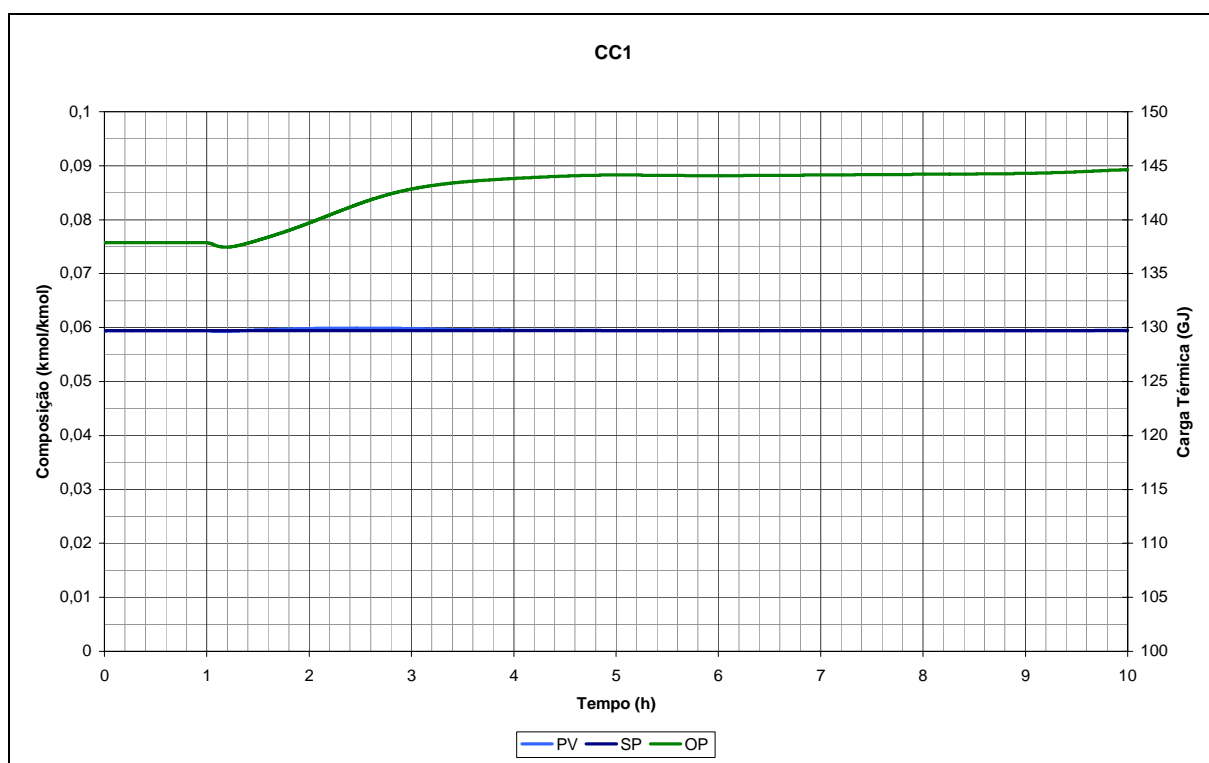


FIGURA 36 - COMPORTAMENTO DO CONTROLE DE CONCENTRAÇÃO EM *CI* APÓS DEGRAU DE - 2% EM *FCA*



A figura 36 ilustra o comportamento da composição de amônia no 15º estágio, que aumentou e permaneceu constante até o final da simulação. Esse comportamento indica uma redução da quantidade de amônia recuperada no topo da coluna destiladora.

5.4.2.3 Modificação do sistema de controle de amônia

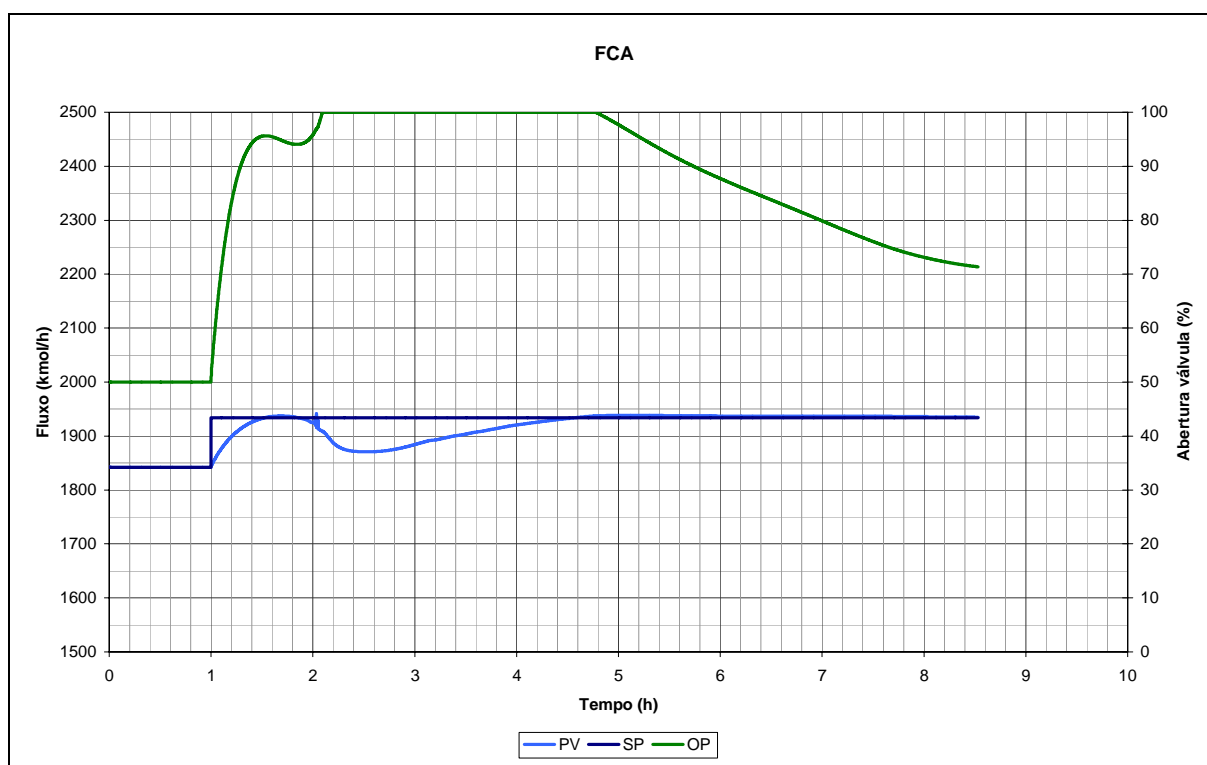
Analizando o sistema de controle de amônia no processo foram observadas dificuldades durante a simulação quando realizada a aplicação de degrau de +5% na quantidade total que segue para o vaporizador. As malhas de controle deste sistema, *FCA* e *LC12*, atuam em função da quantidade de amônia recuperada, ou seja, do nível do condensador da coluna de destilação *CI*. Seguindo este raciocínio, quanto maior a quantidade recuperada, menor será a quantidade necessária alimentada pela corrente *FFA*. A lógica dessas duas malhas de controle consegue ajustar a quantidade total de amônia, mas apresenta baixa velocidade de resposta devido ao posicionamento da medição da variável controlada e o elemento de controle. Variações na quantidade de amônia alimentada ao processo não refletem imediatamente no nível do condensador da coluna de destilação *CI*, esta demora devido aos equipamentos presentes entre o elemento de controle e a medição geram dificuldade de cálculo durante a simulação podendo ainda resultar em oscilações no processo.

Para melhorar o tempo de resposta da malha e facilitar o controle do sistema de amônia em excesso no processo, foi proposta uma nova lógica dentro do sistema de controle global. Foi feita a inclusão de uma válvula de controle na linha de reciclo de amônia, *VPI*. As malhas de controle *LC12* e *FCA* foram modificadas. O controlador de nível *LC12* que antes atuava na válvula de alimentação de amônia ao processo *VI*, passa a ter como elemento final de controle a nova válvula *VPI*. Com essa alteração o nível do condensador é facilmente controlado deixando a corrente de reciclo *AREC* mais oscilatória. A quantidade total de amônia na corrente *ATOT* continua sendo controlada pelo controlador *FCA*. A atuação deste controlador passa corrigir a

Na figura 33 pode ser observado o efeito do aumento da quantidade de amônia total no processo. O nível do condensador da coluna *CI*, *LC12*, transbordou, houve redução da quantidade de TMA produzida identificada pela grande redução do nível de *LC22*. A quantidade de material acumulado no refeedor da coluna *C4* também aumentou consideravelmente, e na mesma coluna o condensador quase secou. Novamente foram encontrados problemas quanto ao volume de tanques.

O comportamento da malha de controle de *FCA* pode ser analisado na figura 38.

FIGURA 38 – COMPORTAMENTO DA MALHA DE CONTROLE FCA APÓS DEGRAU DE + 5% EM FCA



No gráfico observa-se uma oscilação no valor de variável controlada e estabilização no valor de referência em 5 horas. Durante este período o controlador permaneceu saturado por quase 3 horas para ajustar a quantidade de amônia definida. Esta saturação pode ser amenizada pela avaliação e correção do coeficiente de descarga da válvula *V1*.

O comportamento do nível do condensador da coluna *C1* aumentou conforme o esperado, mas o líquido transbordou a partir de 3,5 horas. Em modo estacionário no aplicativo *Aspen Plus*, onde foi realizada a avaliação dos limites de operação da coluna, não foi encontrado volume de líquido no condensador acima de seu volume nominal de projeto. Em modo dinâmico podem ocorrer flutuações de volume até a estabilização do sistema, portanto o transbordo apresentado pode ser resultado do subdimensionamento do tanque para o amortecimento dessas flutuações.

O gráfico do comportamento de *LC12* está ilustrado na figura 39.

FIGURA 39 - COMPORTAMENTO DA MALHA *LC12* APÓS DEGRAU DE + 5% EM *FCA*

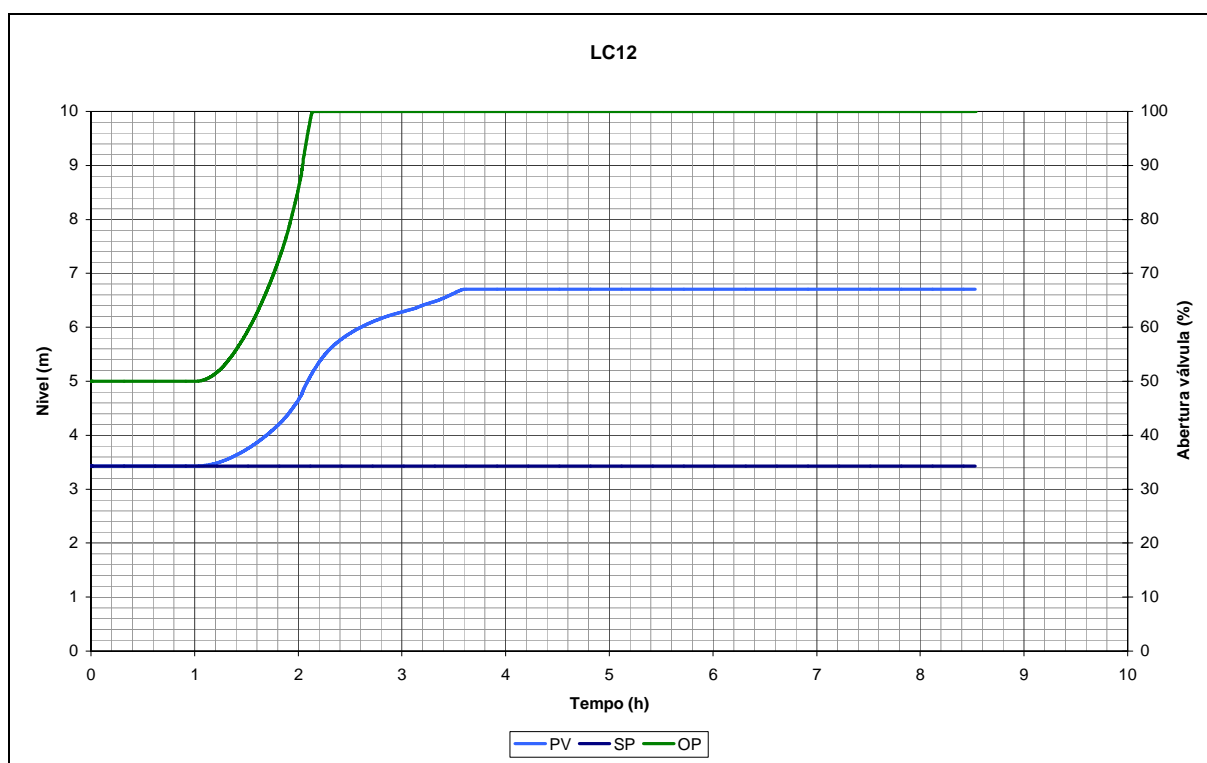
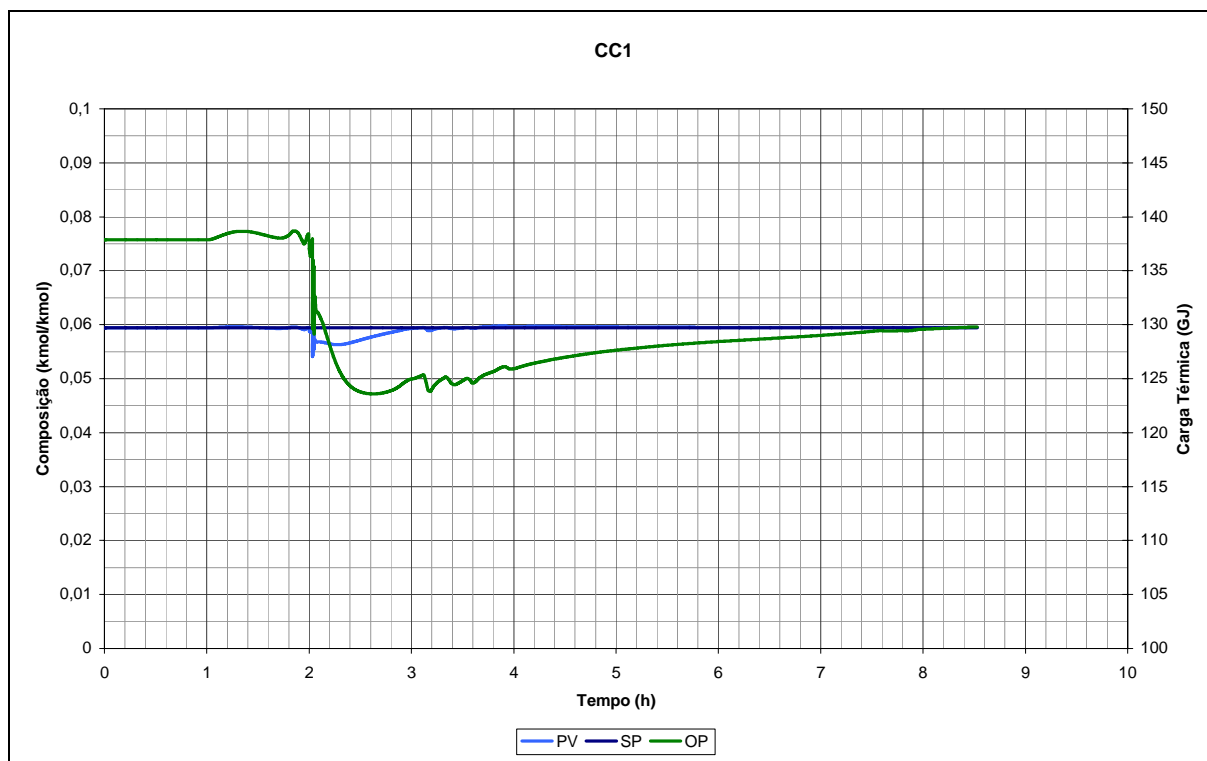
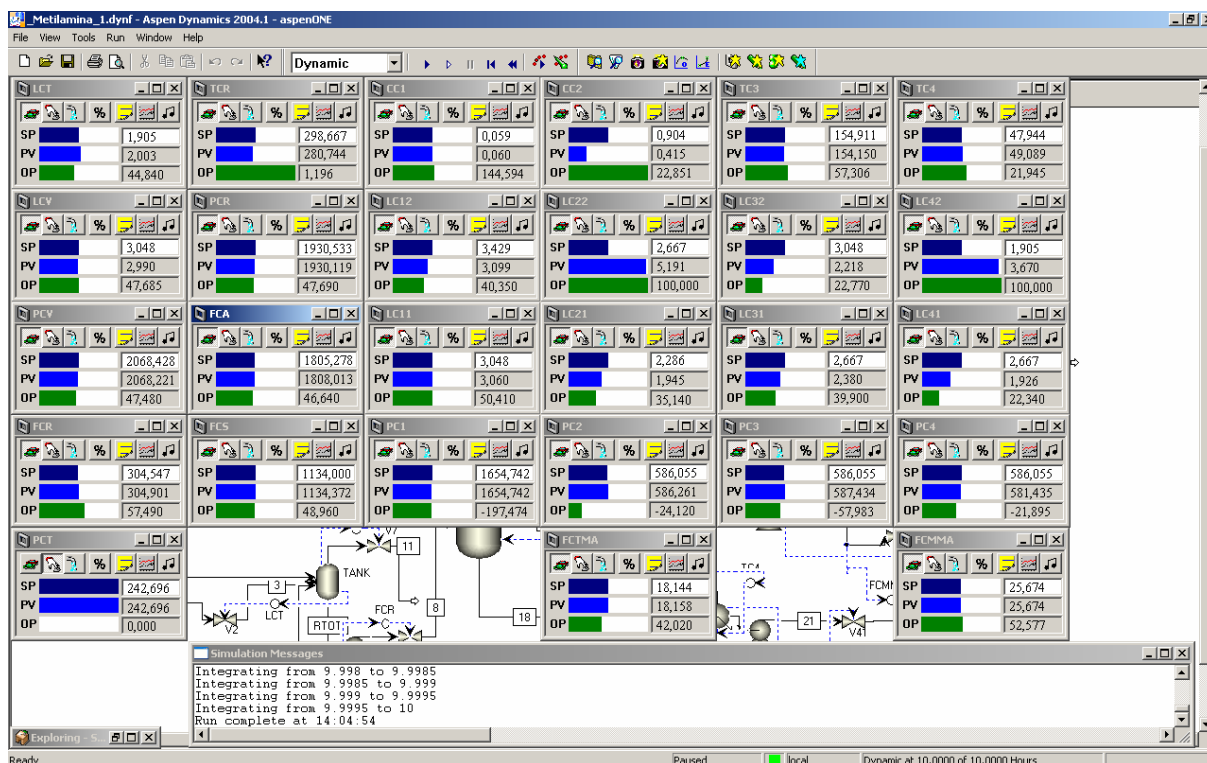


FIGURA 40 - COMPORTAMENTO DA MALHA DE CONTROLE *CCI* APOS DEGRAU DE + 5% EM *FCA*



O gráfico da malha *CCI* está ilustrado na figura 40. A concentração de amônia no 15º estágio apresentou pequenas variações entre 2 e 3 horas de simulação, voltando rapidamente ao seu valor de referência.

Os resultados obtidos na simulação com aplicação de degrau de -2% no valor de referência de da malha *FCA* com o novo sistema de controle de amônia, apresentou resultados praticamente idênticos ao com o sistema de controle de amônia original. Isto se deve ao fato da intensidade pequena do degrau, que apesar de próximo do ponto de inundação da coluna *CI*, não foi suficiente para promover instabilidade dinâmica. Como citado anteriormente verificam-se redução na produção de DMA, alteração nas condições de equilíbrio do reator, níveis de *LC22* e *LC42* no ponto de transbordo. Na figura 41 está ilustrado a tela final de simulação com novo sistema de controle de amônia. O processo foi simulado normalmente até 10 horas.

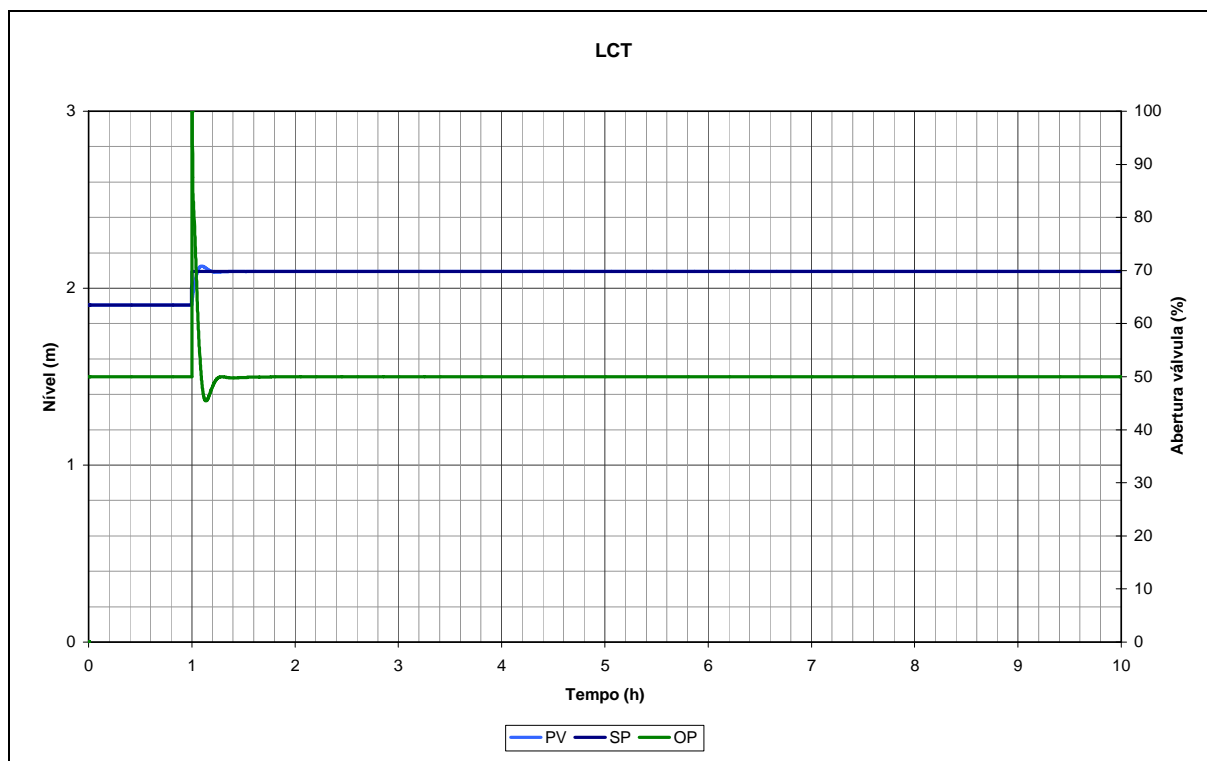
FIGURA 41 – TELA FINAL SIMULAÇÃO DEGRAU -2% EM *FCA*

5.5 AJUSTE DAS MALHAS POR ZIEGLER-NICHOLS

Cada equipamento teve suas respectivas malhas de controle ajustadas segundo o método de Ziegler-Nichols pela utilização da ferramenta de auto-ajuste do simulador *Aspen Dynamics*. Após a determinação das constantes de cada controlador, os equipamentos foram simulados para avaliação de resposta a degrau. Uma variável de cada equipamento foi perturbada com degrau de 10%.

Os resultados da resposta das malhas foram satisfatórios, pois o valor das variáveis controladas permaneceram nos valores de referência, e as perturbadas responderam de forma rápida e eficiente. A Figura 42 mostra a resposta de um dos controladores ajustados a aplicação de degrau de +10%.

FIGURA 42 – COMPORTAMENTO DO CONTROLE DE NÍVEL LCT AJUSTADO POR ZIEGLER-NICHOLS APÓS DEGRAU DE + 10%



Apesar do comportamento estável, os valores ajustados para as constantes dos controladores se mostraram numericamente muito acima dos usualmente aplicados. Isto pode ser resultado da diferença entre a ordem de grandeza das variáveis manipuladas e controladas, ocasionando intensas ações de controle e redução na robustez do sistema de controle. A Tabela 20 mostra os valores e ações de controle para com controladores do processo de produção de metilaminas ajustados a partir da ferramenta automática do aplicativo.

TABELA 20 – AJUSTES ZIEGLER-NICHOLS

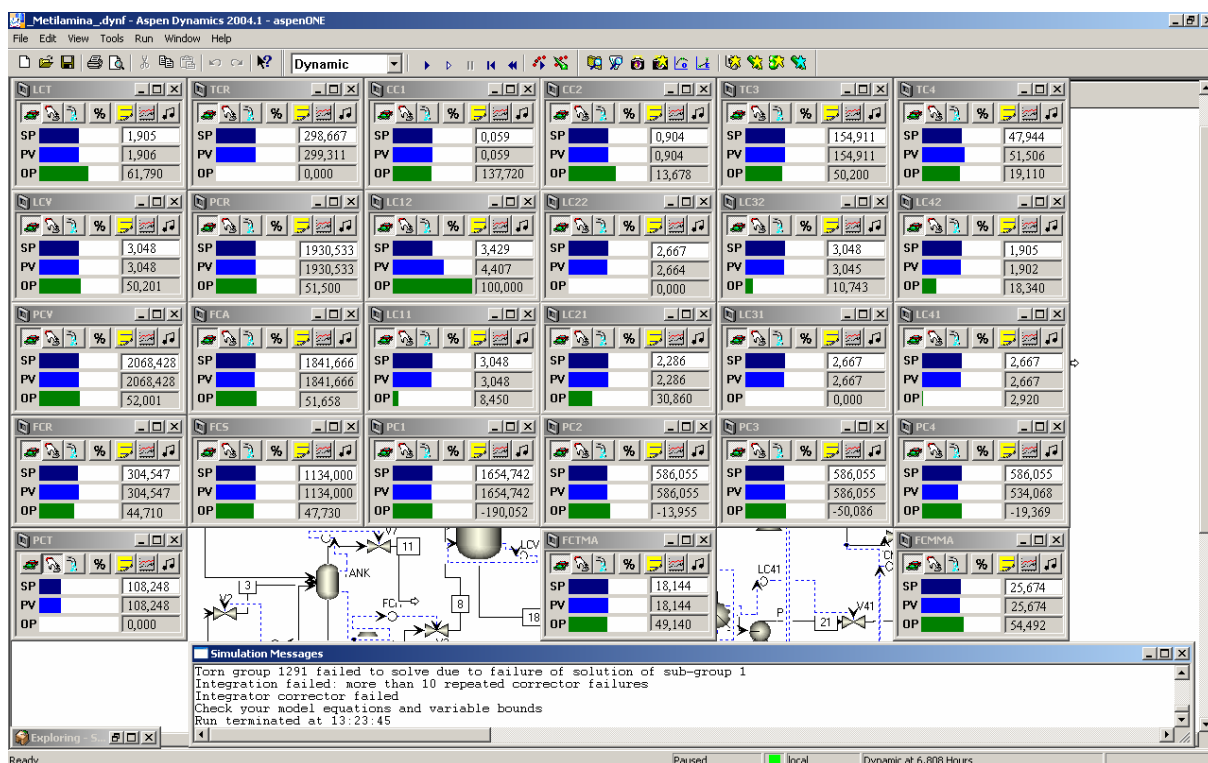
Controlador	Ação	K_c (%/%)	τ_I (min)	τ_D (min)
CC1	D	0,001	63,781	15,945
CC2	R	66,324	42,776	10,694
FCA	R	204624000	0,000	0,000
FCMMA	R	1105765000	1000000	0,000
FCR	R	515883	0,000	0,000
FCS	R	695165900	0,000	0,000
FCTMA	R	500,0	0,01	0,000
LC11	D	859,97	54,8	1,3
LC12	D	2793,014	0,067	0,017
LC21	D	521,389	0,059	0,014
LC22	D	454,906	1,503	0,376
LC31	D	1992,291	0,180	0,045
LC32	D	846,422	0,382	0,095
LC41	D	2068,784	0,117	0,029
LC42	D	213,093	1,690	0,422
LCT	R	16,273	2,589	0,647
LCV	D	4,119	5,262	1,315
PC1	R	7024321	0,000001	0
PC2	R	352001,6	0,00003	0,000
PC3	R	2030527000	0,000	0,000
PC4	D	0,048	106,742	26,685
PCR	D	325572,300	0,000	0,000
PCV	D	294935,4	0,000	0,000
TC3	R	77,232	0,242	0,060
TCR	R	318656,200	0,001	0,000

5.6 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DO PROCESSO COM SISTEMA DE CONTROLE AJUSTADO POR ZIEGLER-NICHOLS

Os valores encontrados para as constantes das malhas de controle aplicando o auto-ajuste com método de Ziegler-Nichols para cada equipamento em separado foram implementados no sistema de controle do processo completo para avaliação da resposta e comparação com o sistema de Controle Global. Este procedimento aproxima-se do método clássico de ajuste de processos produtivos, pois a lógica do sistema de controle é primeiro sintonizar equipamentos e depois ajustar a unidade a partir dos equipamentos.

O processo completo ajustado foi simulado em modo dinâmico sem perturbações externas para avaliação da estabilidade numérica. O resultado foi comparado com o apresentado pela simulação do processo com aplicação da filosofia do Controle Global. A figura 43 ilustra a tela final da simulação.

FIGURA 43 – TELA FINAL DA SIMULAÇÃO COM AJUSTE DE ZIEGLER- NICHOLS



A figura mostra problemas de instabilidade numérica, pois o processo apresentou oscilação sem a aplicação de degrau ao sistema de controle. A simulação foi interrompida após pouco mais de seis horas devido a grandes dificuldades de cálculo pelo simulador. Isto caracteriza um sistema de controle muito mais instável numericamente, e com dificuldades de convergência nos cálculos. Este processo apresentou certa estabilidade numérica até 4 horas de simulação. A partir deste ponto os resultados da simulação dinâmica não são mais confiáveis.

Comparando o desempenho desta simulação com o apresentado anteriormente, verifica-se maior desempenho no processo com o sistema de Controle Global e seus ajustes de controle, pela impossibilidade de simular mais de 6 horas com o sistema de controle clássico.

Unidades individuais com malhas de controle ajustadas com o método de Ziegler-Nichols apresentam bom desempenho, mas a aplicação dessa técnica a todo o processo não conferiu melhoria de desempenho nem estabilidade numérica.

6 CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

O simulador de processos *Aspen Plus* apresentou bons resultados em modo estacionário, sendo possível a composição de um fluxograma de processo de produção de metilaminas que reproduz condições operacionais reportados em literatura. As modificações realizadas em cálculos de propriedades e no redimensionamento de equipamentos permitiram conhecer o comportamento dinâmico do processo e a importância da aplicação do Controle Global para o controle da produção.

A alteração do modelo termodinâmico, representou bem o equilíbrio líquido-vapor entre os componentes presentes no processo. Em sua configuração original o fluxograma do processo não considerava a formação de azeótropo, citado pela literatura, entre MMA e TMA na coluna de destilação C4. Com a modificação do modelo termodinâmico, além de calcular a formação do azeótropo, verificou-se que a composição do produto do reator foi alterada, houve aumento do excesso de amônia e consumo de metanol. Como o modelo utilizado minimiza a energia livre de Gibbs, o resultado do cálculo depende muito do modelo termodinâmico adotado. Como o modelo escolhido representou melhor a mistura de produtos e reagentes, é de se esperar que as composições das correntes de todo o processo sejam mais representativas da realidade industrial, apesar de não se dispor desses valores para o desenvolvimento deste trabalho. A quantidade de metilaminas produzidas foi reduzida e a proporção entre MMA, DMA e TMA foi deslocada para maior produção de monometilamina.

A análise de sensibilidade paramétrica resultou em melhoria na pureza do produto TMA e redução da quantidade de água utilizada na coluna de destilação extrativa C2. O impacto econômico dessas novas condições operacionais deve ser alvo de um estudo financeiro mediante a disponibilidade de dados reais de operação do processo. Mesmo sem um estudo de otimização sistematizado, essa pequena alteração de condições operacionais indica um possível caminho para melhoria de desempenho na área de separação do processo.

A análise de perfil hidráulico das colunas de destilação permitiu a correção dos diâmetros dos pratos para que todos os estágios operem abaixo do ponto de inundação e não apresentem problemas de operação. Em modo estacionário, o aplicativo *Aspen Plus* não considera automaticamente o efeito da altura de líquido nos pratos durante o cálculo para determinação das composições de produto de topo e de fundo das colunas de destilação. Em modo dinâmico o aplicativo *Aspen Dynamics* identifica os estágios inundados e acusa falha nos cálculos dos respectivos estágios da coluna. O redimensionamento dos diâmetros das colunas de destilação eliminou a presença de estágios inundados, o que numa situação real representa deterioração na especificação dos produtos da coluna de destilação. Além disso, uma operação sem problemas facilita a simulação dinâmica do processo e não introduz perturbações que podem levar à instabilidade numérica da simulação. Posteriormente, os valores obtidos devem ser comparados aos diâmetros comerciais para representar melhor um processo real. No simulador podem ser incluídos os valores de eficiência em cada estágio, bem como o detalhamento da configuração interna da coluna. A coluna C2 não apresentou problemas de perfil hidráulico, uma vez que a alteração na alimentação de água reduziu sensivelmente o volume de líquido em seu interior.

No aplicativo *Aspen Dynamics*, a avaliação de estabilidade numérica do fluxograma de processo com o sistema de Controle Global instalado possibilitou a identificação de um período de simulação. Após simulação de 10 horas de operação foram identificadas variações no processo sem a perturbação de qualquer variável, indicando uma possível origem numérica de dinâmicas de nível de líquido ou problemas de dimensionamento de equipamentos, entre outras. Como os dados utilizados foram os encontrados na literatura, não é possível afirmar com certeza que os valores utilizados para a construção do modelo do processo não tenham problemas de incompatibilidade de dimensionamento de equipamentos e operações unitárias. Apesar da significativa melhoria em relação ao modelo da literatura, a instabilidade na simulação ainda é tema de preocupação e fonte de maiores investigações, sendo fundamental a disponibilidade de dados industriais. A partir dos dados disponíveis na

literatura e dos resultados obtidos foi definido como tempo máximo de simulação dinâmica o período de 10 horas.

Os resultados da análise de desempenho para as aplicações de degrau nos controladores de fluxo de produto final de MMA e TMA mostraram comportamentos semelhantes. As duas modificações implicam diretamente na redução das correntes de reciclo para o tanque de mistura, e aumento da alimentação de metanol para ajuste do nível de líquido em seu interior. O resultado para o reator de equilíbrio é a mudança de composição da corrente de entrada, alterando as condições de equilíbrio e composição dos produtos formados. Nestes dois casos de aplicação de degrau o equilíbrio no reator é deslocado para a formação de monometilamina, indicado pelo acúmulo de material e transbordo do tambor de refluxo da coluna C4. Houve pequena redução no volume de DMA armazenado no refeedor da mesma coluna, mas as quantidades de produto especificadas responderam conforme o solicitado. Deve ser realizado novo dimensionamento do volume dos tanques para que sejam capazes de amortecer as perturbações de processo.

Para a aplicação de degrau no controlador de fluxo total de amônia foram determinados os limites de operação da coluna de recuperação de amônia, C1. Os resultados obtidos determinaram a intensidade dos degraus de -2% e 5% na vazão total da corrente. O desempenho do sistema de Controle Global proposto na literatura não foi satisfatório, pois a simulação não conseguiu ultrapassar 2 horas. Para o degrau de -2% a simulação completou as 10 horas previstas, e apresentou condensadores na situação de transbordo. A redução na quantidade total de amônia mudou o equilíbrio de reator para maior produção de monometilamina. A especificação do produto TMA se apresentou comprometida pela presença de MMA no produto de topo da coluna C2. Novamente foi identificado problemas quanto aos volumes de tanques, pois os tambores de refluxo das colunas C2 e C4 transbordaram.

A partir dos resultados foi proposto novo sistema de controle de vazão de amônia, alterando ligeiramente a estratégia de Controle Global do processo. A modificação das malhas de controle de amônia apresentou melhores resultados em relação a original. A simulação com degrau de 5% foi completada em 10 horas. A

nova configuração conferiu maior agilidade ao sistema de controle e redução no tempo de resposta, pela maior proximidade do controlador e do elemento final de controle. Quanto ao desempenho dinâmico do processo, o aumento da quantidade total de amônia resultou no transbordo do tambor de refluxo da coluna C1 de recuperação de amônia, redução na concentração do produto TMA, e insuficiência do produto MMA. O equilíbrio do reator foi novamente modificado. Com o aumento da quantidade total de amônia, o sistema de controle com a presente configuração não mantém as especificações dos produtos quanto a qualidade e quantidade.

Para a aplicação de degrau de -2% o processo apresentou dinâmica semelhante aos resultados obtidos com a configuração original do sistema de controle de amônia. Houve redução de concentração do produto TMA, e transbordo dos tambores de refluxo das colunas C2 e C4, mas as quantidades de produto especificadas foram mantidas.

De forma geral o desempenho dinâmico do sistema de Controle Global durante simulação no aplicativo *Aspen Dynamics* mostrou-se satisfatório para os degraus aplicados nos controladores de fluxo de TMA e MMA, quanto a manutenção das especificações de qualidade e quantidade de produtos. Já para a modificação no controlador de amônia total o sistema de Controle Global não conseguiu manter todas as especificações dos produtos. Em ambos os casos houve problemas quanto aos volumes dos tanques, que devem ser redimensionados para suportarem as perturbações do processo.

A avaliação do desempenho do processo mostra que ainda existem problemas com o dimensionamento de alguns equipamentos do processo, principalmente dos tanques acumuladores e algumas válvulas de controle. Essas restrições só aparecem na simulação dinâmica, sendo necessário um estudo mais aprofundado para que todos os equipamentos e operações unitárias sejam dimensionados de forma a não comprometer o funcionamento do processo como um todo.

Os resultados obtidos pelo ajuste dos controladores com a ferramenta do aplicativo de auto-ajuste do *Aspen Dynamics* não foram satisfatórios. Os altos valores encontrados para os ganhos proporcionais não são compatíveis com a realidade de

operação. Sugere-se a realização de um estudo completo com outras técnicas de sintonia de controladores, para determinação dos parâmetros que melhor se ajustam a função do controlador de cada malha do processo.

A tentativa em controlar o processo utilizando a técnica clássica de controle individual das unidades operacionais com ajuste de Ziegler-Nichols não apresentou resultado satisfatório. Não sendo ainda possível comparar o desempenho de técnica clássica e do Controle Global. Para isso é necessária a realização de novo estudo sistematizado, com a aplicação outras técnicas de controle e ajuste de controladores, com variáveis de processo normalizadas para melhor funcionamento do simulador.

O sistema de Controle Global aplicado ao processo de produção de metilaminas com as configurações recalculadas apresentou bom desempenho para alterações nas quantidades de produtos finais MMA e TMA, embora tenha apresentado consideráveis limitações para modificações na quantidade total de amônia.

Para a continuação do estudo proposto são necessários dados reais do processo de produção de metilaminas para detalhamento e ajuste de equipamentos, nova avaliação de desempenho do sistema de Controle Global, e ajuste das malhas de controle. Como não há um único sistema de Controle Global correto, novas proposições devem ser realizadas a fim de implementar o controle do processo de produção de metilaminas.

O simulador *Aspen Dynamics* se mostrou muito útil para avaliações dinâmicas do processo. Quanto a sua aplicação a processos reais é necessário maior detalhamento durante a modelagem do processo no *Aspen Plus*, para que o simulador seja capaz de representar o comportamento real do processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARKUNT, Y., BANERJEE, A. Control Configuration Design Applied to the Tennessee Eastman plant-Wide control Problem. **Computers Chemical Engineering**. Vol. 19, p. 453-480, 1995.
- AUER, S. M., GREDIG, S.V., KOPPEL, R.A., BAIKER, A. Synthesis of Methylamines from CO, H₂ and NH₃ over Cu-Mg-Al Mixed Oxides. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 141, p.193-203, 1999.
- BAIKER, A., GREDIG, S. V., MAURER, R., KOEPPPEL, R.A. Copper-Catalyzed Synthesis of Methylamines from CO, H₂ and NH₃. Influence of Support. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 127, p.133-142, 1997.
- BARTON, P.I., MARTINSON, W.S. Distributed Models in Plantwide Dynamic Simulators. **AIChE Journal**, vol 47, No 6, June, 2001.
- BENITEZ, J. **Principles and Modern Applications of Mass Transfer Operations**. John Wiley & Sons, Inc. 2002.
- BLEVINS, T. L., McMILLAN, G. K., WOJSZNIS, W. K., BROWN, M. W. **Advanced Control Unleashed**. ISA – The Instrumentation, Systems, and Automation Society, 2003.
- BONG HONG, S., SHIN, C., JEON, H., JUNG, H., Catalytic Evaluation of Small-Pore Molecular Sieves with Different Framework Topologies for the Synthesis of Methylamines. **Applied Catalysis A: General** vol.305, p. 70-78, 2006.
- BUCKLEY, P. S. **Techniques of Process Control**. New York: Wiley, 1964.
- CANTRELL, J. G., ELLIOT, T.R., LUYBEN, W.L. Effect of Feed Characteristics on the Controllability of Binary Distillation Columns. **Industrial Engineering Chemical Research** vol. 34, p. 3027-3036, 1995.
- CARJA, G., NAKAMURA, R., NIYAMA, H. Copper and Iron Substituted Hydrotalcites: Properties and Catalyst Precursors for Methylamines Synthesis **Applied Catalysis A: General** , vol.236, p. 91-102, 2002.
- CHEN, G., MCAVOY, T. J., PIOVOSO, M. J. A Multivariate Statistical Controller for On-line Quality Improvement. **Journal of Process Control** vol.8, p.139-149, 1998.
- CORBIN, R. D., SCHWARZ, S., SINNICHSEN, G.C. Methylamines Synthesis: A Review. **Catalysis Today**, vol.37, p. 71-102, 1997.
- COULSON, J. M., RICHARDSON, J. F. An Introduction to Chemical Engineering Design. **Chemical Engineering**, Pergamon Press Ltd, Vol. VI, 2001.

DAHL, MICHELSEN., High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium with a UNIFAC-based Equation-of-state. **AiGhE Journal**, vol.36, p.1829-1835, 1990.

DIMIAN, A.C., GROENENDIJK, A.J., KERSTEN, S.R.A., IEDEMA, P.D. Effect os Recycle Control of Complex Plants. **Computers Chemical Engenireeng**, vol. 21, p. S291-S296, 1997.

DIMIAN, A.C., GROENENDIJK, A.J., KERSTEN, S.R.A., IEDEMA, P.D. Systems Approach for Evaluating Dynamics and Plantwide Control of Complex Plants. **AIChE Journal**, vol 46, No 1, January 2000.

DOUGLAS, J. M. **Conceptual Design of Chemical Processes** New York: McGraw-Hill, 1988.

DOWNS, J. J., VOGEL, E. F. **A Plant-wide Industrial Process Control Problem**. **Computers and Chemical Engineering** vol.17, p.245-255, 1993.

DOYLE III, F. J., CASTRO, J.J A Pulp Mill Benchmark problem for Control: Application of Plantwide Control Design. **Journal of Process Control**, vol. 14, p. 329- 347, 2004.

ERICKSON, K. T., HEDRICK, J. L. **Plantwide Process Control**. John Wiley & Sons, Inc.,1999

HAYES, K.S. Industrial Processes for Manufacturing Amines. **Applied Catalysis A: General**, vol. 221, p.187–195, 2001.

HENLEY, E. J., SEADER, J. D. **Equilibrium-Stage Separation Operation in Chemical Engineering**. John Wiley & Sons, Inc. 1981.

HURON, M. J., VIDAL, J., DUFOUR, G. N. Vapour-liquid equilibrium and critical locus curve calculations with the soave equation for hydrocarbon systems with carbon dioxide and hydrogen sulphide. **Fluid Phase Equilibria**, vol. 1, p.47-265, 1978.

HURON, M. J., VIDAL, J., New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, vol. 3, p. 255-271, 1979

JORGENSEN, J. B., JORGENSEN, S. B. Automatic Selection of Decentralized Control Structures – Italy. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADVANCED CONTROL OF CHEMICAL PROCESSES. In: **Proceedings of ADCHEM 2000.**, June 2000 p.147-152. Pisa, Italy, 2000.

KISTER, H. Z. **Distillation – Operation**. McGraw-Hill, 1990.

KISTER, H. Z. **Distillation – Design**. McGraw-Hill, 1992.

LANZER, T. Utilização de um Modelo Termodinâmico Preditivo para a Obtenção de Propriedades Físico-Químicas da Gasolina. Dissertação de Mestrado, 2004

LÓPEZ-GARZÓN, F.J., DOMINGO-GARCIA, M., PÉREZ-MENDOZA, M. Carbon Materials as Catalysts for Methylamines Synthesis **Applied Catalysis A: General**, vol. 224 p. 239–253, 2002

LU, J.Z. Challenging Control Problems and Emerging Technologies in Enterprise Optimization. **Control Engineering Practice**, vol.11, p. 847-858, 2003.

LUND, C.R.F., CHANG, C., SANG, C. Preliminary Assessment of Membrane Reactors as a Means To Improve the Selectivity of Methylamine Synthesis. **Industrial Engineering and Chemical Research**, vol.38, p.4552-4562, 1999.

LUYBEN, W. L. **Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineers** . McGraw-Hill, 1989.

LUYBEN, W. L. Dynamics and Control of Recycle Systems. 1. Simple open-loop and close-loop systems. **Industrial Engineering and Chemical Research** vol.32, p.466-475, 1993.

LUYBEN, W. L. Dynamics and Control of Recycle Systems. 2. Comparison of Alternative Process Designs. **Industrial Engineering and Chemical Research** vol.32, p.476-486, 1993.

LUYBEN, W. L. Dynamics and Control of Recycle Systems. 3. Alternative Process Designs in a Ternary System. **Industrial Engineering and Chemical Research** vol.32, p.1142-1153, 1993.

LUYBEN, W. L. Snowball effects in reactor/separator processes with recycle. **Industrial Engineering and Chemical Research** vol.33, p.299-305, 1994.

LUYBEN, W.L., YI, C.K. Evaluation of Plant-Wide Control Structures by Steady-State Disturbance Sensitivity Analysis. **Industrial Engineering and Chemical Research**, vol 34, p.2393-2405, 1995.

LUYBEN, W. L. Simple Regulatory Control of the Eastman Process. **Industrial Engineering and Chemical Research** vol.35, p.3280-3289, 1996.

LUYBEN, M. L., LUYBEN, W. L. **Essentials of Process Control**. McGraw-Hill, 1997.

LUYBEN, W. L. External versus Internal Open-loop Unstable Processes. **Industrial Engineering and Chemical Research** vol.37, p.2713-2720, 1998.

LUYBEN, M. L., TYREUS, B. D., LUYBEN, W. L. **Plantwide Process Control**. New York: McGraw-Hill, 1998.

LUYBEN, W. L., TYRÉUS, B. D., LUYBEN, M. L. **Plantwide Process Control**. McGraw-Hill, 1999.

LUYBEN, W.L. **Plantwide Dynamic Simulators in Chemical Processing and Control**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2002.

LYMAN, P. R., GEORGAKIS, C., Plant-wide control of the Tennessee Eastman problem. **Computers and Chemical Engineering** vol. 19, p. 321-331, 1995.

MAFFEZZONI, F.C., PIRODDI, L., PRETOLANI, F. Minimizing Production Costs in Generation and Cogeneration Plants. **Control Engineering Practice**, vol.9, p.283-295, 2001.

MCAVOY, T. J. A Methodology for Screening Level Control Structures in Plantwide Control Systems. **Computers and Chemical Engineering**, vol 22, No.111, p. 1543-1552, 1998.

MCAVOY, T. J. Synthesis of Plantwide Control Systems Using Optimization. **Industrial Engineering and Chemical Research** vol.38, p.2984-2994, 1999.

MCAVOY, T. J. Synthesis of Plantwide Control Systems Using Optimization. **Industrial Engineering and Chemical Research**, vol 38, p. 2984-2994, 1999.

MCAVOY, T. J., ROBINSON, D., CHEN, R., SCHNELLE, P.D. An Optimal Control **Process Control**, vol 11, p.223-236, 2001.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B.. A new two-constant equation of state. **Industrial Engineering Chemical Fundamentals**, vol. 15, p. 59, 1976.

PONTON, J. W., LAING, D. M. A Hierarchical Approach to the Design of Process Control Systems. **Chemical Engineering Research and Design** vol.71, p.181-188, 1993.

PRAUSNITZ, J. M., POLING, B. E., O'CONNELL J. P., **The properties of gases and liquids**. McGraw-Hill, 2001.

PRICE, R. M., GEORGAKIS, C. Plant-wide Regulatory Control Design Procedure Using a Tiered Framework. **Industrial Engineering and Chemical Research** vol.32, p.2693-2705, 1993.

QIU, Q. F., RANGAIAH, G. P., KRISHNASWAMY, P. R. **Modeling and Simulation of HDA Process for Plant-wide Design and Control Studies**. In:

PROCEEDINGS OF THE CHEMICAL AND PROCESS ENGINEERING CONFERENCE (CPEC) 2000, Singapore, December, 2000.

QIU, Q.F., RANGAIAH, G.P., KRISHNASWAMY, P.R. Application of a Plant-Wide Control Design to the HAD Process. **Computers & Chemical Engineering**, vol 27, p. 73-94, 2003.

RAJAKUMAR, A., KRISHNASWAMY, P. R. Time to Frequency Domain Conversion of Step Response Data. **Industrial Engineering and Chemical Process Design and Development** vol.14, p.250-256, 1975.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S., On the thermodynamics of solutions. V: An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. **Chemical Rev.**, vol. 44, p. 233, 1949.

SAVAGE, P.E., BENJAMIN, K.M. Hydrothermal Reactions of Methylamine. **Journal of Supercritical Fluids**, vol. 31, p. 301–311, 2004.

SCALI, C., FERRARI, F. Performance of Control Systems Based on Recycle Compensators in Integrated Plants. **Journal of Process Control** vol.9, p.425-437, 1999.

SCHMAL, M., NUNES, M.H.O., TEIXEIRA da SILVA, V. The Effect of Copper Loading on the Acidity of Cu/HZSM-5 Catalysts: IR of Ammonia and Methanol for Methylamines Synthesis. **Applied Catalysis A: General**, vol. 294, p.148–155, 2005.

SCHWARZ, S., CORBIN, D.R., SONNICHSEN, G.C. The Effect of Crystal Size on the Methylamines Synthesis Performance of ZK-5 Zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol.22, p. 409-418, 1998.

SEBORG, D.E., MELLICHAMP, D.A., EDGAR, T.F.; **Process Dynamics and Control**; John Wiley & Sons, 1989

SHINSKEY, F.G. **Process Control Systems**. New York: McGraw-Hill, 1988.

SKOGESTAD, S., LARSSON, T. Plantwide Control - A Review and a New Design Procedure. **Modeling, Identification and Control** vol.21, p.209-240, 2000.

SKOGESTAD, S. Control Structure Design for Complete Chemical Plants. **Computers and Chemical Engineering**, vol.28, p. 219-234, 2004.

SOAVE, G.. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, vol. 27, p. 1197, 1972.

SOAVE, G.. Improvement of the van der Waals equation of state. **Chemical Engineering Science**, vol. 39, p. 357, 1984.

STEPHANOPOULOS, G. Synthesis of Control Systems for Chemical Plants. **Computers and Chemical Engineering** vol.7, p.331-365, 1983.

STEPHANOPOULOS, G. **Chemical Process Control**. New York: Prentice-Hall, 1984.

TYRÉUS, B. D., LUYBEN, W. L. Dynamics and Control of Recycle Systems. 4. Ternary Systems with One or Two Recycle Streams. **Industrial Engineering and Chemical Research** vol.32, p.1154-1163, 1993.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry WILEY –VCH, sixth edition, 2002. 1 CD-ROM.

VAN KONYNENBURG, P. H.; SCOTT, R. L.. **Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures**. Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A, v. 298, p. 495, 1980.

WEI, Y. S.; SADUS, R. J.. Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria. **AIChE Journal**, v. 46, p. 169-196, 2000.

WU, K. L., YU, C. C. Reactor/separator Processes with Recycle. 1. Candidate Control Structure for Operability. **Computers and Chemical Engineering** vol.20, p.1291-1316, 1996.

YI, C. K., LUYBEN, W. L. Evaluation of Plant-wide Control Structures by **Steady-state Disturbance Sensitivity Analysis**. **Industrial Engineering and Chemical Research** vol.34, p.2393-2405, 1995.

YU, C., LIN, S. Design and Control for Recycle Plants with Heat-Integrated Separators. **Chemical Engineering Science**, vol. 59, p. 53-70, 2004.

ZIEGLER, J.G., NICHOLS, N.B. Optimal Settings for Automatic Controllers. **Trans ASME**, 64, 759, 1942.

ANEXO - PRINCIPAIS INFORMAÇÕES SOBRE METILAMINAS

Aspectos econômicos

O quadro a seguir lista os principais produtores de metilaminas por país, juntamente com os dados de capacidade de produção. A análise global do mercado para metilaminas é estimada em 24% MMA, 57% DMA e 19% TMA.

CAPACIDADE DE PRODUÇÃO DE METILAMINAS			
	Local	Companhia	Capacidade (10 ³ t)
América do Norte	Estados Unidos	DuPont	
		Air Products	
		Pitman-Moore	
	Canadá	GAF	
		Chinook	
	México	Celanese	
América		Total	170
	Brasil	BASF	10
Europa Ocidental	Alemanha	BASF,	
	Holanda	Akzo	
	Bélgica	UCB	
	Reino Unido	ICI	
	Itália	ICT	
	Espanha	Ertisa	
		Total	210
Europa Oriental	Alemanha	VEB Leuna	
	Rússia		
	Romênia		
		Total	30
Asia	Japan	Nitto	
		Mitsubishi Gas	
	India	Fertilizers Chem.	
	Korea	Korea Fertilizer	
	China	(various plants)	
		Total	60

ESPECIFICAÇÃO COMERCIAL DE MONOMETILAMINAS		
	Anidro	Solução Aquosa
Monometilamina, %	min. 99.2	min. 40
Di- e trimetilamina, %	max. 0.5	max. 0.2
Amônia, %	max. 0.05	max. 0.02
Metanol, %	max. 0.1	max. 0.05
Água, %	max. 0.3	o restante

ESPECIFICAÇÃO COMERCIAL DE DIMETILAMINAS			
	Anidro	Solução Aquosa	
		40 %	60 %
Dimetilamina, %	min. 99.5	min. 40.0	min. 60.0
Mono- e trimetilamina, %	max. 0.3	max. 0.15	max. 0.2
Amônia, %	max. 0.02	max. 0.01	max. 0.01
Metanol, %	max. 0.1	max. 0.05	max. 0.05
Água, %	max. 0.2	balance	balance

ESPECIFICAÇÃO COMERCIAL DE TRIMETILAMINAS		
	Anidro	Solução Aquosa
Trimetilamina, %	min. 99.0	min. 45
Mono- e dimetilamina, %	max. 0.3	max. 0.15
Amônia, %	max. 0.1	max. 0.05
Metanol, %	max. 0.1	max. 0.05
Água, %	max. 0.5	max. 0.25

PROPRIEDADES FÍSICAS DAS METILAMINAS			
Propriedades Físicas	Monometilamina	Dimetilamina	Trimetilamina
Ponto de ebulição (101.33 kPa), °C	−6.33	6.88	2.87
Ponto de Fusão, °C	−93.46	−92.19	−117.3
Densidade (d^{20}), g/cm ³ 101.33 kPa (gás)	0.0014	0.0020	0.0027
Densidade (d^{20}), g/cm ³ 20 °C (líquido)	0.6624	0.6556	0.6331
Tensão Superficial (25 °C), 10 ^{−3} N/m	19.19	16.33	13.47
Entalpia de Vaporização kJ/mol a 25 °C	24.249	23.663	22.864
Entalpia de Vaporização kJ/mol no ponto de ebulição	26.0	24.626	27.708
Entalpia de Fusão kJ/mol	6.054	5.945	6.548
Entalpia padrão de formação kJ/mol a 25 °C (líquido)	−47.31	43.96	−45.80
Entalpia padrão de formação a 25 °C (gás)	−22.98	−18.46	−23.86
Entalpia padrão de combustão a 25 °C, líquido, kJ/mol	−1061.35	−1744.63	−2422.60
Capacidade térmica gás ideal (25 °C), J K ^{−1} mol ^{−1}	49.27	70.84	90.97
Temperatura Crítica T _{crit} , °C	156.9	164.5	160.1
Pressão crítica P _{crit} , MPa	7.46	5.31	4.07
Constante Dielétrica (25 °C), líquido	9.4	5.26	2.44
Momento Dipolo em benzeno (25 °C), D	1.47	1.18	0.87
Flash point (closed cup), °C	0	− 18	− 7
Temperatura de ignição no ar, °C	430	400	190
Limite inferior de explosividade no ar, vol%	4.95	2.8	2
Limite superior de explosividade no ar, vol%	20.75	14.4	11.6

PROPRIEDADES FÍSICAS DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE METILAMINAS				
Propriedades Físicas	Monometilamina	Dimetilamina	Dimetilamina	Trimetilamina
	40 %	40 %	60 %	40 %
Ponto de ebulição (101.33 kPa), °C	49.4	51.5	36.0	30.8
Ponto de Fusão °C	−38	− 38	−60	1.7
Flash point, °C	−10	−10	−30	ca. − 20
Densidade (15.5 °C), g/cm ³	0.904	0.898	0.827	0.880
Pressão de Vapor (total), kPa				
20 °C	34	27	57	61
30 °C	53	42	80	90
40 °C	80	65	115	131
50 °C	120	97	158	185
Viscosidade (15.5 °C), mPa · s	1.5	1.7		1.8